JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **462.**

MIT 2 FIGUREN IM TEXT.

1 9 2 8

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Seite

Julius v. Braun, Werner Haensel und Friedrich Zobel, Über das bicyclische 2,6-Methylenpiperidin 283

Jakob Meisenheimer und Emil Mahler, Über das Methylisopelletierin. (VIII. Mitteilung zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffatoms.) 301

Berichtigungen 316

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, R., und H. Quitmann 97.

Auwers, K. v., und F. Dersch 104.

Braun, J. v., W. Haensel und F. Zobel 283.

Daniel, W., siehe W. Strecker.

Dersch, F., und K. v. Auwers.

Fellner, I., siehe H. Pringsheim.

Finken, H., siehe R. Schenck.

Fischer, H., und W. Lamatsch 240.

Fischer, H., und G. Stangler 251.

Fischer, H., und K. Zeile 210.

Fries, K., und G. Oehmke 1.

Haensel, W., siehe J. v. Braun.

Hahn, O. 174.

Krollpfeiffer, F. 46.

Lamatsch, W., siehe H. Fischer.

Lindemann, H., und A. Pabst 24.

Mahler, E., siehe J. Meisenheimer.

Meisenheimer, J., und E. Mahler 301.

Ochwat, P., siehe Zahn, K.

Oehmke, G., siehe K. Fries.

Pabst, A., siehe H. Lindemann.

Pringsheim, H., und I. Fellner 231.

Quitmann, H., siehe R. Anschütz.

Schaum, K. 194.

Schenck, R., und H. Finken 158, 267.

Schwamberger, E., siehe S. Skraup.

Skraup, S., und E. Schwamberger 135.

Stangler, G., siehe H. Fischer.

Strecker, W., u. W. Daniel 186.

Zahn, K., und P. Ochwat 72.

Zeile, K., siehe H. Fischer.

Zobel, F., siehe J. v. Braun.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

462. Band

Dieses Doppelheft war Th. Zincke als Ehrung zu seinem 85. Geburtstag (15. Mai 1928) von seinen Schülern und Freunden zugedacht. Nach dem Tode des Meisters soll es ihm zum Gedächtnis gewidmet sein.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

Über Chinitrole und Chinamine[1]);

von *K. Fries* und *G. Oehmke.*

(Eingelaufen am 24. Februar 1928.)

Die Konstitution der von Zincke[2]) entdeckten Chinitrole steht nicht fest; man weiß nicht, sind sie Nitroverbindungen oder Salpetrigsäureester der Chinole. v. Auwers[3]) formuliert sie als Ester, hauptsächlich wohl darum, weil sie leicht Spaltung in Chinole und salpetrige Säure erleiden. Aber schon Zincke[4]), der die Frage nach der chemischen Natur der Chinitrole offen läßt, betont, ihre Umwandlung in Chinole sei für die Esterstruktur nicht beweisend, weil diese Reaktion auch unter Umständen vor sich gehen kann, bei denen eine Verseifung nicht in Frage kommt.

Kürzlich hat nun A. Mühlhaus[5]) gefunden, daß eine echte aromatische Nitroverbindung, das *Nitro-4-dimethyl-3,5-dibrom-2,6-phenol*, beim Erhitzen seiner Lösungen Stickoxyde abgibt. Dabei entsteht offenbar *Dimethyl-3,5-dibrom-2,6-hydrochinon* (c), denn bei Zugabe von Salpetersäure erhält man das *Dimethyl-3,5-dibrom-2,6-chinon.* Denkt man

[1]) Mit dem Namen Chinamine bezeichne ich die den Chinolen entsprechenden Amine. Einfachstes Beispiel: $O : C_6H_4 : (CH_3)(NH_2)$.

[2]) J. pr. (2) **61**, 566 (1900); A. **328**, 263 (1903); v. Auwers, B. **35**, 453 (1902).

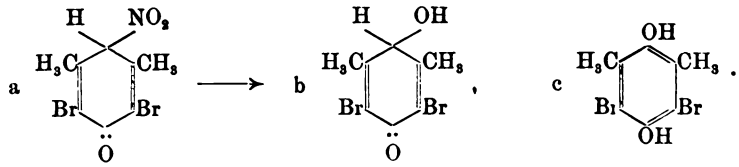
[3]) B. **55**, 2377 (1922).

[4]) a. a. O.

[5]) Dissertation Braunschweig 1924.

Digitized by Google

sich das Nitro-xylenol in der Ketonformel a reagierend, so verläuft dieser Vorgang parallel der Umwandlung von Chinitrolen in Chinole:



Das *Nitro-1-dibrom-4,6-naphtol-2* verhält sich ähnlich.[1]) Hiernach steht die Tatsache des Übergangs der Chinitrole in Chinole ihrer Auffassung als Nitroverbindungen nicht hindernd im Wege. Für sie spricht die Beobachtung, daß sich Chinitrole aus Phenolhomologen viel leichter mit Salpetersäure als mit salpetriger Säure bilden, was auf einen gleichartigen Vorgang bei der Entstehung von Nitrophenolen und Chinitrolen aus Phenolen und Salpetersäure hindeutet. Im letzten Falle bleibt die Reaktion auf einer Vorstufe, bei der Bildung eines Benzoldihydrid-abkömmlings, stehen.

Wir haben den Versuch gemacht, die Frage, ob in den Chinitrolen Ester oder Nitroverbindungen vorliegen, zu klären und glauben, es ist uns gelungen. Sind sie Ester, so müssen sie sich mit alkoholischem Alkali, dem typischen Verseifungsmittel für Ester, in Chinole und salpetrige Säure spalten lassen. Setzt sich das zu erwartende Chinol mit dem angewandten Reagens um, so muß die hierbei entstehende Verbindung statt seiner als Reaktionsprodukt gefunden werden.

Zur Prüfung wurden das *Dibrom-3,5-(methyl-chinitrol-1,4)*[2]) und das *Dibrom-4,6-(naphto-methyl-chinitrol-1,2)* (VIII)[3]) herangezogen.[4])

[1]) Traetzel, Dissertation Braunschweig 1922.

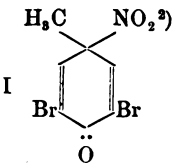
[2]) B. **35**, 453 (1902); A. **341**, 348 (1905).

[3]) B. **39**, 452 (1906). Dort ist die Verbindung als 3,6-Dibromverbindung beschrieben. Erst neuerdings hat Herr Schimmelschmidt im hiesigen Institut gefunden, daß bei der Bromierung von β-Naphtol der Eintritt der Bromatome in der Reihenfolge 1,6 und 4 erfolgt, während man bisher 1,6 und 3 annahm. Darüber wird später berichtet.

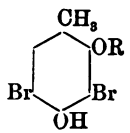
[4]) Die Darstellung des halogenfreien Chinitrols aus p-Kresol ist uns trotz vieler Bemühungen ebensowenig gelungen wie v. Auwers

Digitized by Google

Die Einwirkung von alkoholischer Lauge auf das p-Chinitrol (I) führt in ziemlich glatt verlaufender Reaktion zu einem *Dibromkresorcin-monoäther* (II), aus dem mit Bromwasserstoff–Eisessig das bekannte *Dibrom-3,5-kresorcin*[1]) entsteht.



I



II R = Alkyl.

Wurde *Dibrom-3,5-(methyl-chinol-1,4)* unter genau den gleichen oder ähnlichen Bedingungen der Einwirkung alkoholischen Alkalis unterworfen, so war das Ergebnis ein ganz anderes. Im Gegensatz zum Chinitrol setzt sich das Chinol nur langsam mit dem Alkali um, und schließlich erhält man amorphe oder verharzte Reaktionsprodukte, aus denen sich auch nicht eine Spur Kresorcinäther herausarbeiten ließ. Die Bildung des Monoäthers II aus dem Chinitrol kann darum auch nicht so gedeutet werden, daß sich zunächst das Chinol bilde, das sich hierauf, wie es in anderen Fällen — allerdings unter anderen Umständen — beobachtet ist[3]), in das Resorcinderivat umwandle. Wir haben überdies den Verlauf der fraglichen Reaktion aufklären und dadurch einen weiteren und sicheren Beweis erbringen können, daß ein Chinol kein Zwischenprodukt dabei ist. Unterbricht man sie nämlich nach 10 Sekunden, indem man die alkalische Lösung ansäuert, so läßt sich eine prächtig krystallisierende Verbindung abscheiden, die aus dem Chinitrol durch Aufnahme eines Moleküls Alkohol entstanden ist, und die an Alkalien unter Übergang in den

---

[B. 55, 2377 (1922)]. In der Naphtalinreihe läßt sich das halogenfreie o-Chinitrol gewinnen [B. 31, 445 (1898)]. Sein Dibromderivat ist aber wesentlich beständiger und darum für die Untersuchung geeigneter.

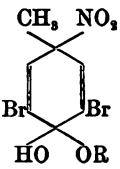
[1]) Luther, Ar. 244, 561 (1906).

[2]) Wir geben den Chinitrolen hier schon die Formeln, die ihnen auf Grund der vorliegenden Untersuchung zukommen.

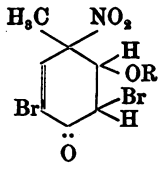
[3]) Bamberger, B. 33, 3619 (1900); Zincke, A. 328, 275 (1903).

Digitized by Google

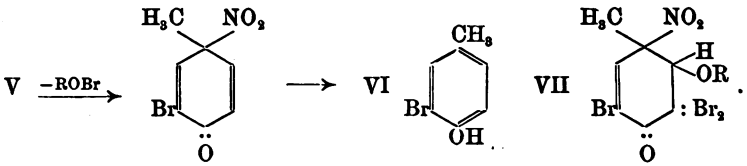
Kresorcinäther III ein Molekül salpetrige Säure abgibt. Von den für das Alkoholadditionsprodukt in Frage stehenden Formeln III—V

III 

IV

V 

kann nur die letzte die richtige sein, denn in der fraglichen Verbindung läßt sich eine Hydroxylgruppe nicht nachweisen. Auch ist Formel V die einzige unter den dreien, die es verstehen läßt, weshalb bei der Reduktion der Anlagerungsverbindung mit Zinkstaub und Salzsäure *Monobrom-p-kresol* (VI) entsteht; wie aus Chinondihalogeniden mit dem gleichen Reagens 1 Molekül Halogen herausgenommen wird, so hier 1 Molekül Unterbromigsäureester.



Daß aus einer der Formel V entsprechenden Verbindung mit Alkalien der Kresorcinäther II entsteht, ist ohne weiteres verständlich. Der Abspaltung von salpetriger Säure wird die Bildung eines vom Enol IV sich herleitenden Salzes vorausgehen.

Bei dem Versuch, die salpetrige Säure mit Pyridin herauszuholen, fanden wir, daß eine merkwürdig verlaufende Reaktion eintritt, die bei dem Äthylderivat (V, R=C_2H_5) z. B. sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$2\,C_9H_{11}O_4NBr_2 = C_9H_{10}O_4NBr_2 + C_7H_6O_2NBr + C_2H_5OH\,.$$

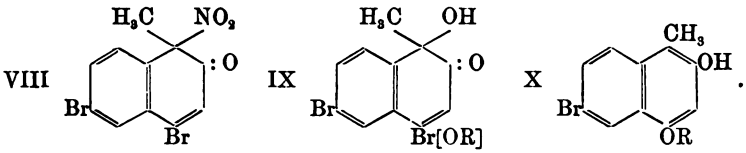
In dem einen Reaktionsprodukt liegt das *Nitro-3-brom-5-kresol-1,4* vor, in dem anderen ein Bromierungsprodukt der Ausgangsverbindung, dem wir Formel VII (R=C_2H_5) zuschreiben, denn im Gegensatz zur Muttersubstanz gibt es bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure *Dibrom-*

Digitized by Google

3,5-kresol-1,4. Die Umwandlung in einen Kresorcinäther mittels Alkalis tritt nicht ein, offenbar weil der Übergang in ein Enolsalz nicht mehr möglich ist.

So kompliziert die Reaktion auf den ersten Blick aussieht, so kann man sich doch eine annehmbare Vorstellung von ihrem Verlauf machen: Unter dem Einfluß des Pyridins spaltet sich das Additionsprodukt VI wieder in seine Komponenten, Alkohol und Chinitrol. Dieses erleidet, wie sich leicht feststellen läßt, in Pyridin unter Mitwirkung von Wasser eine Umwandlung in *Nitro-brom-kresol*, und die hierbei freiwerdende unterbromige Säure führt nicht verändertes Ausgangsmaterial in Verbindung VII über, die im Gegensatz zu jenem von Pyridin nicht angegriffen wird.

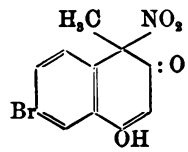
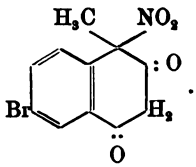
Das *Dibrom-4,6-(naphto-methylchinol-1,2)* (IX) verhält sich gegen alkoholisches Alkali wie Brom-4-naphtochinon-1,2: es tauscht das Halogen gegen den Alkoholrest aus. Die so entstehenden, der Formel IX entsprechenden Verbindungen gehen durch Reduktion in Monoäther des Naphtoresorcins (X) über. Wie die Äther von Oxychinonen werden sie schon durch wäßrige Laugen leicht zur freien Dioxyverbindung IX (R=H) verseift.



Wäre das *Dibrom-4,6-(naphto-methylchinitrol)* (VIII)[1]) ein Salpetersäureester des Chinols IX, so müßte die Umsetzung mit alkoholischem Alkali zu denselben Verbindungen führen wie bei jenem. Das ist aber nicht der Fall. Zwar bildet sich zunächst ein dem Oxy-chinol IX (R=H) entsprechendes Oxy-chinitrol (XI). Dieses aber ist gegen verseifende Mittel sehr beständig und läßt sich auf keine Weise in den Chinolabkömmling IX (R=H) überführen. Wohl gelingt es, durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali eine Umsetzung zu bewirken. Das wohl charakterisierte Reaktionsprodukt ist der Ausgangsverbindung isomer. Von dem Oxy-chinol (IX, R=H) läßt sich keine Spur nachweisen.

[1]) B. **39**, 452 (1906); vgl. Anm. 8.

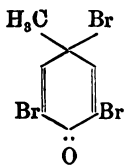
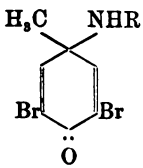
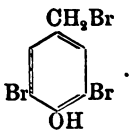
Digitized by Google

XI  oder 

Die Ergebnisse der geschilderten Versuche sind mit der Auffassung der Chinitrole als Ester der Chinole unvereinbar. Es liegen in ihnen wahre Nitroverbindungen vor.

Bevor wir zur Feststellung dieser Tatsache den oben geschilderten Weg beschritten, haben wir uns selbstverständlich bemüht, auf einfachere Weise das gleiche Ziel zu erreichen. Wir haben z. B. versucht, die Chinole mit salpetriger Säure zu verestern, was uns aber auf keine Weise gelingen wollte. Vergeblich waren weiterhin unsere Bemühungen, aus Ketobromiden des Typus XII mit Silbernitrit die Chinitrole aufzubauen. Auch haben wir, um sie als Nitroverbindungen zu kennzeichnen, es nicht an Versuchen fehlen lassen, sie zu Aminen, den Chinaminen[1]), zu reduzieren. Diese Beziehung läßt sich aber experimentell nicht dartun; die Reduktion führt stets zu den Phenolen, von denen sich die Chinitrole genetisch herleiten. Ihre Deutung als Nitroderivate wird hierdurch nicht berührt. Nachdem es sich auf einem anderen Wege ermöglichen ließ, zu Vertretern aus der Reihe der Chinamine zu gelangen, wissen wir nämlich, daß diese noch leichter als die Chinitrole zu den Stamm-phenolen reduziert werden.

Zur Gewinnung der *Chinamine* dienen hydroaromatische Ketonhalogenide, die als Chinolhalogenide[2]) anzusprechen sind, also z. B. das *Tribrom-1,3,5-oxo-4-toluoldihydrid-1,4* (XII). Mit primären Aminen reagiert es unter Bildung N-substituierter Chinamine (XIII).

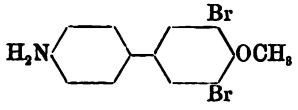
XII  XIII  XIV 

Unter diesen beanspruchen die N-Arylderivate mit unbesetzter Parastellung zum Stickstoff ein besonderes Interesse wegen der eigenartigen Umlagerung, die sie unter dem Einflusse starker Säuren augenblicklich erleiden. So

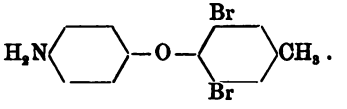
[1]) Vgl. Anm. 1, S. 1. [2]) B. 41, 2614 (1908).

Digitized by Google

wandelt sich z. B. das *Dibrom-3,5-anilido-1-oxo-4-toluoldihydrid-1,4* (XIII, R=C_6H_5) mit konz. Salzsäure in eine isomere Verbindung um, die sich durch ihre Diazotierbarkeit als ein aromatisches primäres Amin zu erkennen gibt. Da sie gegen Reduktionsmittel beständig ist, und weder eine Oxo- noch eine Oxygruppe enthält, so kommen für sie nur zwei Konstitutionsformeln in Frage. Entweder liegt das Diphenylderivat XV oder der Phenoläther XVI vor. Die letzte Annahme trifft zu, da Jodwasserstoff unter keiner Bedingung Methyljodid abspaltet, sondern die Verbindung unangegriffen läßt, wie es bei einem aromatischen Phenoläther der Fall ist.



XV



XVI

Wir haben noch an einer Reihe anderer Chinamine, die zum Teil in dieser Mitteilung beschrieben sind, die gleiche Umwandlung hervorrufen können. Es scheint sich um eine allgemeine, meist glatt verlaufende Reaktion zu handeln. Nur wenn ein in Parastellung substituiertes Aryl am Stickstoff sitzt, z. B. p-Tolyl, so tritt, wie vorauszusehen, diese Umlagerung nicht ein.

Die für die Darstellung der Chinamine benötigten hydroaromatischen Ketobromide wandeln sich von selbst leicht und vollständig in aromatische Verbindungen vom Typus der Pseudophenolbromide um — *Tribrom-1,3,5-oxo-4-toluoldihydrid-1,4* (XII) z. B. in *Dibrom-p-oxy-benzylbromid* (XIV) —. Bei deren Darstellung durch Bromierung von p-Alkyl-phenolen sind jene Zwischenprodukt. Wenn sie hierbei bisher übersehen wurden, so liegt das daran, daß unter dem Einfluß des bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoffs die Umwandlung mit sehr großer Geschwindigkeit erfolgt.[1])

[1]) Auf allgemeine Folgerungen, die sich hieraus für das Problem des Substitutionsverlaufs ergeben, wird im Zusammenhang mit neuen, ähnlichen Beobachtungen eingegangen werden.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Dibrom-3,5-methylchinitrol-1,4 (I).

Methyl-1-nitro-1-äthoxy-2-dibrom-3,5-oxo-4-benzoltetrahydrid-1,2,3,4 (V, R=C_2H_5).

1 Teil frisch bereitetes, möglichst fein verteiltes Chinitrol wird in 5 Teilen eiskaltem Äthylalkohol aufgeschlemmt, mit einer ebenfalls eisgekühlten Mischung von 5 Teilen Äthylalkohol und 5 Teilen 30-proc. Kalilauge versetzt und die Mischung geschüttelt, bis alles in Lösung geht, was nicht länger als 10 Sekunden dauern soll. Die Lösung färbt sich hierbei schwach gelbbraun und wird beim Stehenlassen rasch dunkler. Es lassen sich nur kleine Mengen auf einmal verarbeiten; bei einiger Übung bis zu 10 g. Bei größeren Mengen tritt in erheblichem Maße Zersetzung ein, bevor alles gelöst ist. Das Reaktionsgemisch wird, nachdem Lösung erfolgt ist, mit Eisstückchen einige Sekunden kräftig geschüttelt und dann schnell in ein Eisessig-Eisgemisch gegossen, das von einem kräftigen Rührwerk gerührt wird. Je feiner das Chinitrol ist, desto schneller geht es in Lösung; je kürzer die Einwirkungsdauer der Lauge, desto besser die Ausbeute, die in günstigen Fällen 70 Proc. beträgt. War dem Eisessig viel Eis zugesetzt, so scheidet sich das Reaktionsprodukt sofort aus, anderenfalls muß man noch mit Wasser verdünnen.

Die farblose Verbindung ist in Benzin wenig, in Alkohol mittelmäßig, in Eisessig ziemlich leicht löslich. Aus Eisessig scheiden sich große Krystalle von Oktaederform, aus Alkohol derbe Kryställchen aus. Schmilzt bei 145° unter Abspaltung von Stickoxyden. Beim Kochen der Eisessiglösung tritt Zersetzung ein.

0,1159 g Subst.: 0,1265 g CO_2, 0,0365 g H_2O. — 0,1979 g Subst.: 6,7 ccm N (18,5°, 753 mm). — 0,1119 g Subst.: 0,1178 g AgBr.

$C_9H_{11}O_4NBr_2$ (356,98),

Ber.	C 30,27	H 3,10	N 3,92	Br 44,77
Gef.	„ 29,78	„ 3,52	„ 3,93	„ 44,80.

Digitized by Google

Die Verbindung ist in der Kälte in Natronlauge unlöslich, sie löst sich jedoch bei gelindem Erwärmen unter Braunfärbung. Aus dieser Lösung ist durch Fällen mit Säure der unten beschriebene stickstofffreie Körper erhältlich.

Bei Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte wird die Verbindung in *Bromnitro-p-kresol* umgewandelt. Gegen kalte konz. Schwefelsäure ist sie ziemlich beständig. Bei gelindem Erwärmen, schon auf dem Wasserbade, geht sie aber mit tiefbrauner Farbe in Lösung. Wasser fällt ein braunes, amorphes Produkt.

Erhitzt man die Verbindung auf 150°, so entsteht unter Stickoxydentwicklung eine zähe braune Masse. Bei 170° tritt bereits Verkohlung ein. Eine acetylierbare Gruppe ist nicht nachweisbar.

Durch nascierenden Wasserstoff wird die Verbindung glatt zu *Monobrom-p-kresol* reduziert. Man löst sie in 8 Teilen Eisessig, fügt 2 Teile konz. Salzsäure hinzu und versetzt hierauf portionsweise mit Zinkstaub, bis eine mit Wasser gefällte Probe des Reaktionsproduktes in Alkali klar löslich ist. Jetzt wird vom ungelösten Zink abfiltriert, mit Wasser versetzt und etwa die Hälfte der Flüssigkeit überdestilliert, wobei das Reaktionsprodukt mit übergeht. Es scheidet sich zum Teil als Öl aus. Durch Benzoylierung des alkalisch gemachten Filtrats erhält man die gut krystallisierende Benzoylverbindung. Aus Benzin (60°) Nadeln, Schmelzp. 71°. Identisch mit dem *Benzoylderivat* des *Brom-3-kresols-1,4.*

0,1628 g Subst.: 0,1058 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2Br$ (291,08) Ber. Br 27,46 Gef. Br 27,66.

Methyl-1-nitro-1-äthoxy-2-tribrom-3,3,5-oxo-4-benzoltetrahydrid-1,2,3,4 (VII, $R=C_2H_5$).

Entsteht neben *Brom-3-nitro-5-kresol-1,4* durch Einwirkung von Pyridin auf die Verbindung $C_9H_{11}O_4NBr_2$. Ein Teil der Verbindung wird kalt in 2 Teilen Pyridin gelöst. Nach 24stündigem Stehen versetzt man mit dem doppelten Volumen Eisessig und fällt mit Wasser. Es scheidet sich ein gelbes Öl aus, das nach einiger Zeit fest wird. Das Reaktionsprodukt wird solange mit verdünnter Sodalösung kalt ausgezogen, bis sie nicht mehr rot gefärbt ist. Die rote Lösung wird mit Tierkohle gekocht, filtriert und aus-

Digitized by Google

gesäuert. Die Fällung erweist sich als *Brom-3-nitro-5-kresol-1,4* (Schmelzp. 69° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol).

Der gelbbraune krümelige Rückstand wird aus Hexan oder Alkohol oder sehr wenig Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 92°. Etwa 20° über dem Schmelzpunkt entweichen Stickoxyde. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und Leichtbenzin, weniger in Alkohol. Verdünnte Natronlauge und konz. Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht ein, in der Wärme lösen sie die Verbindung, wobei Zersetzung eintritt.

0,0997 g Subst.: 0,0901 g CO_2, 0,0198 g H_2O. — 12,698 mg Subst.: 0,345 ccm N (21°, 751 mm). — 0,1086 g Subst.: 0,1397 g AgBr.

$C_9H_{10}O_4NBr_3$ (435,89).

Ber.	C 24,79	H 2,31	N 3,21	Br 55,01
Gef.	„ 24,65	„ 2,22	„ 3,12	„ 54,75.

Aus 18 g der Verbindung $C_9H_{11}O_4NBr_2$ wurden 7 g *Nitrobromkresol* und 6 g der alkaliunlöslichen Verbindung $C_9H_{10}O_4NBr_3$ in reinem Zustande gewonnen.

Durch nascierenden Wasserstoff wird die Verbindung zu *Dibrom-p-kresol* reduziert. Man verfährt, wie es oben bei der um 1 Bromatom ärmeren Verbindung beschrieben ist. Das Reaktionsprodukt geht mit dem Destillat über. Aus Benzin Nadeln vom Schmelzp. 47°. Benzoylverbindung 91°. (*Dibrom-3,5-oxy-4-toluol* 48°, Benzoylverbindung 91°.) Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung.

Methyl-1-äthoxy-2-dibrom-3,5-oxy-4-benzol (II, R=C_2H_5).
(Dibrom-kresorcinmonoäthyläther.)

2 Teile frisch bereitetes, möglichst fein gepulvertes *Dibrom-p-chinitrol* werden in 10 Teilen eiskaltem Äthylalkohol aufgeschlemmt, mit einer eisgekühlten Mischung von 5 Teilen 30-proc. Kalilauge und 5 Teilen Äthylalkohol auf einmal versetzt, durchgeschüttelt und sich selbst überlassen. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich rasch dunkelbraun. Sie wird nach 2 Tagen unter Umrühren und Kühlung langsam mit verdünnter Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Hierbei entweichen Stickoxyde. Bei gut geleiteter Reaktion erstarrt das ausgefallene Öl in wenigen Minuten. Man kann bis zu 10 g Chinitrol ansetzen; größere Ansätze mißlingen häufig. Das

Digitized by Google

Rohprodukt wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, in dem es sich fast restlos löst. Nach dem Filtrieren wird mit Säuren wieder gefällt und aus Benzin (60°) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Würfel vom Schmelzp. 91°. Läßt sich im Vakuum destillieren. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Benzin.

0,1991 g Subst.: 0,2512 g CO_2, 0,0615 g H_2O. — 0,3000 g Subst.: 0,3594 g AgBr.

$C_9H_{10}O_2Br_2$ (309,97)	Ber.	C 34,86	H 3,25	Br 51,57
	Gef.	„ 34,49	„ 3,46	„ 50,98.

Auch aus der oben beschriebenen Verbindung $C_9H_{11}O_4NBr_2$ läßt sich der Kresorcinmonoäther erhalten. Man löst zunächst unter gelindem Erwärmen in 2 n-Natronlauge, kocht dann unter Zusatz von Tierkohle, filtriert und säuert die kalte Lösung an. Reinigung wie oben.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten. Liefert bei der Verseifung das Ausgangsprodukt zurück. Krystallisiert aus Benzin in großen farblosen Prismen. Schmelzp. 67°.

0,2479 g Subst.: 0,3379 g CO_2, 0,0758 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 0,1190 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$ (352,00)	Ber.	C 37,52	H 3,46	Br 45,41
	Gef.	„ 37,18	„ 3,42	„ 45,38.

Methyl-1-nitro-1-methoxy-2-dibrom-3,5-oxo-4-benzoltetrahydrid-1,2,3,4 (V, R=CH_3).

Wird genau so dargestellt, wie die oben beschriebene analoge Äthylverbindung, nur verwendet man statt Äthylalkohol die gleiche Menge Methylalkohol.

Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sind annähernd dieselben wie bei der homologen Verbindung. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen Oktaedern, aus Benzin (120°) in Nadeln. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden, weil schon unter dem Schmelzpunkt Zersetzung eintreten kann. Schmelzp. 166° unter Stickoxydentwicklung.

0,1185 g Subst.: 0,1226 g CO_2, 0,304 g H_2O. — 0,1020 g Subst.: 3,7 ccm N (18,5°, 756 mm). — 0,1010 g Subst.: 0,1107 g AgBr.

$C_8H_9O_4NBr_2$ (342,96).

Ber.	C 28,00	H 2,64	N 4,08	Br 46,61
Gef.	„ 28,22	„ 2,87	„ 4,23	„ 46,64.

Die Methoxyverbindung erleidet die gleichen Umwandlungen wie

Digitized by Google

das Äthoxyderivat. Hervorgehoben sei, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure wieder *Brom-3-kresol-1,4* entsteht.

Methyl-1-nitro-1-methoxy-2-tribrom-3,3,5-oxo-4-benzoltetrahydrid (VII, R=CH_3).

Entsteht aus der vorher beschriebenen Verbindung $C_8H_9O_4NBr_2$ unter dem Einfluß von Pyridin. Darstellung und Trennung von dem gleichzeitig in gleicher Menge entstehenden *Brom-3-nitro-5-kresol-1,4* werden so vorgenommen, wie es bei der oben beschriebenen entsprechenden Äthoxyverbindung geschieht. Krystallisiert aus Benzin (60°) und aus Eisessig in farblosen kleinen Prismen, die bei 105° schmelzen. Etwa 20° über dem Schmelzpunkt tritt stürmische Zersetzung ein, dabei entweichen Stickoxyde. Von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung erst beim Erwärmen angegriffen.

0,1030 g Subst.: 0,0864 g CO_2, 0,0195 g H_2O. — 10,740 mg Subst.: 0,296 ccm N (20°, 767 mm). — 0,1285 g Subst.: 0,1726 g AgBr.

$C_8H_9O_4NBr_2$ (421,87).

Ber.	C 22,75	H 1,91	N 3,32	Br 56,83
Gef.	„ 22,88	„ 2,12	„ 3,24	„ 57,16.

Dit Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung führt, wie bei der Äthoxyverbindung, zum *Dibrom-3,5-kresol-1,4.*

Methyl-1-methoxy-2-dibrom-3,5-oxy-4-benzol (II, R=CH_3).
(Dibrom-kresorcin-monomethyläther.)

Die Verbindung wird aus *Dibrom-3,5-chinitrol-1,4* und methylalkoholischem Alkali unter den gleichen Bedingungen wie der oben beschriebene Äthyläther erhalten. Sie läßt sich im Vakuum destillieren und aus Benzin (60°) umkrystallisieren. Nädelchen, Schmelzpunkt 60°.

0,1168 g Subst.: 0,1399 g CO_2, 0,0290 g H_2O. — 0,1086 g Subst.: 0,1381 g AgBr.

$C_8H_8O_2Br_2$ (295,95)	Ber.	C 32,45	H 2,72	Br 54,01
	Gef.	„ 32,67	„ 2,78	„ 54,12.

Acetylverbindung. Wird mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Alkohol würfelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 104°.

0,1127 g Subst.: 0,1260 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3Br_2$ (337,97) Ber. Br 47,30 Gef. Br 47,58.

Methyl-1-dibrom-3,5-dioxy-2,4-benzol (Dibromkresorcin).[1]
(II, R=H).

1 Teil des vorher beschriebenen Kresorcinäthers oder des weiter oben beschriebenen Äthyläthers wird mit drei

[1]) Luther, A. 244, 561 (1906).

Digitized by Google

Teilen einer bei 14° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Die Reaktionslösung wird dann mit Tierkohle gekocht und bei gewöhnlicher Temperatur zum Abdunsten gestellt. Der sich ausscheidende rohe Krystallbrei wird durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum destilliert. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzin. Farblose Nadeln, Schmelzp. 85° (Luther 86—87°).

0,1267 g Subst.: 0,1377 g CO_2, 0,0261 g H_2O. — 0,2022 g Subst.: 0,2702 g AgBr.

$C_7H_6O_2Br_2$ (281,92) Ber. C 29,81 H 2,15 Br 56,70
Gef. „ 29,65 „ 2,30 „ 56,87.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Wird aus Benzin (60°) umkrystallisiert. Nädelchen, Schmelzp. 67°.

0,2370 g Subst.: 0,2436 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_4Br_2$ (365,98) Ber. Br 43,67 Gef. Br 43,74.

Wird der Dibromkresorcin-äthyläther mit verdünnter Salpetersäure oder Natriumnitrit in Eisessiglösung behandelt, so bildet sich *Methyl-1-äthoxy-2-brom-3-oxy-4-nitro-5-benzol.* Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln. Schmelzp. 73°.

$C_9H_{10}O_4NBr$ Ber. N 5,08 Gef. N 5,46.

Mit rauchender Salpetersäure verläuft die Reaktion ganz anders, es bildet sich jetzt ein Chinitrol, das *Methyl-1-nitro-1-methoxy-2-dibrom-3,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4,* das sich gegen 75° unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt und in Berührung mit Wasser oder Alkohol sich in die vorher erwähnte Nitroverbindung (73°) umwandelt.[1])

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyl-1-oxy-1-dibrom-3,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4 (Dibrom-p-methylchinol).

In Abänderung der von Zincke[2]) und v. Auwers[3]) gegebenen Darstellungsvorschriften für das Chinol arbeitet man vorteilhafter nach folgender Methode: Man übergießt 30 g Chinitrol mit 100 ccm Benzol und erhitzt zum Sieden, wobei das Chinitrol unter starker Stickoxydentwicklung in Lösung geht. Nun gibt man reichlich Tierkohle zu, kocht kurze Zeit und filtriert heiß. Nach einigen Stunden hat sich das Chinol in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen abgeschieden. Ausbeute 50%.

---

[1]) Näheres Dissertation Oehmke, Braunschweig 1926.
[2]) A. **341**, 349 (1905). [3]) B. **35**, 459 (1902).

Digitized by Google

Wird das Chinol genau so mit alkoholischem Kali behandelt, wie es oben für das Chinitrol angegeben ist, so findet man, daß es bei kurzer Einwirkung völlig unverändert bleibt. Die längere Einwirkung der alkoholischen Natronlauge dagegen bewirkt eine weitgehende Zersetzung. Es entstehen verharzte Produkte, aus denen sich das aus dem Chinitrol entstehende Kresorcinderivat auch nicht in Spuren herausholen läßt. Bei der Bildung dieser Verbindung aus dem Chinitrol kann daran das Chinol nicht als Zwischenprodukt auftreten.

II. Einwirkung alkoholischer Lauge auf Dibrom-4,6-(methyl-naphtochinol-1,2)[1] und das entsprechende Chinitrol (VIII).

Brom-6-methoxy-4-[methyl-naphtochinol-1,2] (IX, R=CH_3).

1 g *Dibrom-3,6-methylnaphtochinol-1,2* wird in 30 ccm Methylalkohol kalt in Lösung gebracht, mit 5 ccm 2 n-Natronlauge versetzt und 10 Stunden stehen gelassen. Aus der braungelben Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt in derben weißen Krystallen ab. Aus der Mutterlauge läßt sich ein weiterer Teil durch Fällen mit Wasser gewinnen. Krystallisiert aus Benzol in großen schiefwinkligen Tafeln vom Schmelzp. 155°.

0,1726 g Subst.: 0,3224 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 0,1492 g Subst.: 0,0985 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_3Br$ (283,07)	Ber.	C 50,89	H 3,92	Br 28,23
	Gef.	„ 50,95	„ 3,96	„ 28,10.

In Alkohol und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst gelb gefärbt, später wird sie schmutzig grün.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Benzin Nadeln vom Schmelzp. 168°.

0,0790 g Subst.: 0,0456 g AgBr.

$C_{14}H_{13}O_4Br$ (325,09)	Ber. Br 24,58	Gef. Br 24,56.

Brom-6-äthoxy-4-methylnaphtochinol-1,2 (IX, R=C_2H_5).

Wird unter Verwendung von Äthylalkohol wie der Methyläther gewonnen. Aus Benzol umkrystallisiert schiefwinklige Tafeln vom Schmelzp. 144°.

$C_{13}H_{13}O_3Br$ (297,09)	Ber. Br 26,90	Gef. Br 26,78.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 156°.

[1]) B. 39, 452 (1906).

Digitized by Google

Brom-6-oxy-4-methylnaphtochinol-1,2 (IX, R=H).

Die alkoholische Lösung eines der beiden vorher beschriebenen Äther wird mit verdünnter Natronlauge (2 n) solange erwärmt, bis Wasserzusatz keine Trübung mehr hervorruft. Nach dem Abdestillieren des Alkohols aus der angesäuerten Lösung im Vakuum scheidet sich das Reaktionsprodukt ab. Eine harzige Beimengung läßt sich durch Ausziehen mit wenig warmem Benzol entfernen. Krystallisiert aus Benzol in lanzettförmigen Krystallen. Schmelzpunkt 182°.

0,1524 g Subst.: 0,1055 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2Br$ (269,05) Ber. Br 29,71 Gef. Br 29,46.

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Wasser, schwer in Benzol, Benzin und Chloroform. In konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe löslich.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Benzin Nädelchen. Schmelzp. 147°.

0,0882 g Subst.: 0,0471 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_5Br$ (353,1) Ber. Br 22,63 Gef. Br 22,73.

Brom-6-methoxy-4-methyl-1-naphtol-2 (X, R=CH_3).

Eine siedende Lösung von *Brom-6-methoxy-3-methylnaphtochinol-1,2* (IX, R=CH_3) in Eisessig wird mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis eine Probe des Reduktionsproduktes sich leicht in verdünnter Natronlauge löst. Krystallisiert aus Benzin in farblosen Nadeln. Schmelzp. 143°. In Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, mittelmäßig in Benzin.

0,1156 g Subst.: 0,0818 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_2Br$ (267,07) Ber. Br 29,93 Gef. Br. 30,11.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Benzin lange Nadeln. Schmelzp. 125°.

0,1423 g Subst.: 0,8067 g AgBr.

$C_{14}H_{13}O_3Br$ (309,09) Ber. Br 25,85 Gef. Br 25,93.

Brom-6-oxy-4-(methyl-naphtochinitrol-1,2) (XI).

1 Teil fein gepulvertes, in 5 Teilen Methylalkohol aufgeschlemmtes *Dibrom-4,6-(methyl-naphtochinitrol-1,2)* (VIII)

Digitized by Google

wird in $1^1/_2$ Teilen 2 n-Natronlauge versetzt. Zunächst entsteht ein dicker Brei von Krystallen, die aber bei kräftigem Schütteln wieder in Lösung gehen. Das beim Ansäuern ausfallende Reaktionsprodukt wird zunächst mit kaltem Aceton ausgezogen. Dann löst man es in siedendem Chloroform und gibt Aceton bis zur beginnenden Ausscheidung hinzu. Rhomboederförmige Krystalle, die gegen 195° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Ausbeute 60 Proc. d. Th. In Eisessig ziemlich leicht löslich, mittelschwer in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol. Am Licht schwärzt sich die Verbindung.

7,062 mg Subst.: 0,265 ccm N (20°, 768 mm). — 0,1113 g Subst.: 0,0693 g AgBr.

$C_{11}H_8O_4NBr$ (298,05)	Ber.	N 4,70	Br 26,81
	Gef.	„ 4,42	„ 26,50.

Kocht man die Verbindung mit einer heiß gesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol 2 Stunden, läßt erkalten und säuert an, so erhält man eine Verbindung, die aus Eisessig in langen Nadeln krystallisiert und die gegen 275° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist isomer mit dem Ausgangsprodukt und entsteht aus diesem auch beim Kochen in Eisessiglösung.

III. Chinamine aus Chinolhalogeniden und ihre Umlagerungsprodukte.

1. Derivate des p-Kresols.

Methyl-1-tribrom-1,3,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4 (XII). Die Verbindung ist bereits von Luther[1]) beschrieben. Er erhielt sie durch Behandeln von *p-Kresol* mit Bromwasser. Viel bequemer und reiner erhält man sie auf folgende Weise: 26,6 g *Dibromkresol* ($^1/_{10}$ Mol) werden in 100 ccm Eisessig gelöst und unter Turbinieren mit 16 g Brom tropfenweise versetzt. Ist alles Brom zugegeben, so läßt man, ebenfalls unter Turbinieren, das Doppelte des Gesamtvolumens an Wasser zulaufen. Man erhält so das Ketobromid in der feinflockigen Form, welche für die unten beschriebenen Umsetzungen am günstigsten ist. Rohausbeute bis 100 Proc. d. Th. Das Umkrystallisieren bereitet wegen leicht eintretender Zersetzung Schwierigkeiten. Als bestes Mittel hat sich Heptan bewährt, aus dem die Verbindung in glänzenden gelben

[1]) Ar. 248, 112—117 (1910).

Digitized by Google

Nadeln vom Schmelzp. 105° erhalten wird (Luther 104—105°). Kleine Mengen lassen sich mit einiger Vorsicht auch aus Aceton und Eisessig umkrystallisieren.

0,1250 g Subst.: 0,2044 g AgBr.

$C_7H_5OBr_3$ (343,83) Ber. Br 69,63 Gef. Br 69,59.

Das Ketobromid ist in der Kälte unlöslich in Alkali, von warmem Alkali wird es violett gefärbt.

Umwandlung in Brommethyl-1-dibrom-3,5-oxy-4-benzol.
(Dibrom-p-kresol-pseudobromid.)

Auch in ganz reinem Zustand verändert sich das Ketobromid schon innerhalb einiger Stunden, in geschlossenen Gefäßen sowohl als auch in offenen, bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum, im Dunkeln so rasch wie im direkten Sonnenlicht. In allen diesen Fällen ist eine geringfügige Bromentwicklung zu beobachten, doch ist diese nur von untergeordneter Bedeutung. Denn es entsteht jedesmal das schon bekannte *Dibrom-p-kresol-pseudobromid* $C_7H_5OBr_3$[1]), das noch das gesamte Brom enthält. Erhitzt man das Ketobromid auf den Schmelzpunkt (105°, auch Wasserbadtemperatur genügt schon), so bemerkt man ebenfalls diese geringe Bromentwicklung, die jedoch sehr bald wieder aufhört. Das Schmelzgut färbt sich rot und wird schon bei Wasserbadtemperatur wieder fest, weil das Pseudobromid entstanden ist. Die gleiche Umlagerung geht auch in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Benzin, vor sich.

Die Umlagerung des Ketobromids in das Pseudobromid verläuft bei Wasserbadtemperatur so glatt, daß sich das Pseudobromid auf diese Weise am besten darstellen läßt.

Aus Eisessig krystallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkt 150° und stimmt auch in den übrigen Eigenschaften mit der von v. Auwers beschriebenen Verbindung überein.

Methyl-1-dichlor-3,5-brom-1-oxo-4-benzoldihydrid-1,4.

Darstellung aus *Dichlor-p-kresol* nach der oben für die Gewinnung des entsprechenden Tribrom-ketobromids angegebenen Weise. Auf 1 Teil *Dichlor-kresol* braucht man hier nur 3 Teile Eisessig. Ausbeute an Rohprodukt fast gleich der theoretischen.

[1]) v. Auwers, B. 32, 3376 (1899).

Digitized by Google

Aus Benzin (60—70°) krystallisiert die Verbindung in gelben Nadeln, die bei 106° schmelzen, wobei Rotfärbung eintritt.

0,1467 g Subst.: 0,2711 g AgHal.

$C_7H_5OBrCl_2$ (255,88) Ber. AgHal 0,2721 g.

Das Ketobromid ist leicht löslich in Benzin, Alkohol und Aceton; umkrystallisieren läßt es sich aus Benzin oder Eisessig. Von Alkali wird es in der Kälte nicht angegriffen. Gegen Licht und Wärme ist es ziemlich empfindlich. Während es sich an der Luft schon nach 12 Stunden völlig zersetzt hat, ist dies im Vakuum und im Dunkeln erst nach einigen Tagen der Fall. Bei dieser Zersetzung findet ebenso wie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Umlagerung in das entsprechende Pseudobromid statt.

Die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung mit Zinkstaub und Salzsäure ergibt das *Dichlor-p-kresol.*

Brommethyl-1-dichlor-3,5-oxy-4-benzol (Dichlor-p-kresol-pseudobromid).

Frisches reines Ketobromid wird in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine explosionsartig verlaufende Reaktion eintritt. Nachdem alles geschmolzen ist, läßt man erkalten und krystallisiert die erstarrte Masse aus gewöhnlichem Benzin um. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 120°. Ausbeute 85 Proc.

Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mittellöslich in Benzin und Eisessig.

0,1316 g Subst.: 0,2434 g AgHal.

$C_7H_5OBrCl_2$ (255,88) Ber. AgHal 0,2441 g.

Die Verbindung zeigt die Eigenschaften der Pseudophenylhalogenide.

Methyl-1-anilido-1-dibrom-3,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4 (XIII, R=C_6H_5). (N-Phenyl-dibrom-3,5-chinamin.)

1 Teil der vorher beschriebenen Tribromoxoverbindung (Schmelzp. 105°) wird mittels Rührwerks in 5 Teilen Alkohol möglichst fein verteilt; dann werden 3 Teile Anilin in einem Guß unter scharfem Rühren zugegeben. Das Ketobromid löst sich sofort unter Erwärmung auf, die Lösung färbt sich schwach braun und scheidet nach wenigen Sekunden ein gelbes krystallinisches Produkt aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gedeckt, von anhaftendem salzsaurem Anilin durch Auswaschen mit Wasser befreit und zuletzt mit Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 40 Proc. d. Th. Ziemlich leicht löslich

Digitized by Google

in Aceton, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen in allen Lösungsmitteln, in Eisessig sogar schon in der Kälte. Immerhin verträgt die Verbindung die Einwirkung warmen Acetons so lange, daß man sie daraus krystallisieren kann. Schöne prismatische Krystalle von gelber Farbe. Beim Erhitzen beobachtet man von etwa 100° ab die Entstehung schwarzer Flecken, die langsam die ganze Masse durchsetzen, bis diese, wenn man weiter erhitzt, bei 125° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenschmilzt.

0,1153 g Subst.: 0,1850 g CO_2, 0,0329 g H_2O. — 0,3020 g Subst.: 10,4 ccm N (18°, 753 mm). — 0,1120 g Subst.: 0,1178 g AgBr.

$C_{13}H_{11}ONBr_2$ (357,01).

Ber.	C 43,70	H 3,10	N 3,92	Br 44,75
Gef.	„ 43,77	„ 3,19	„ 4,00	„ 44,78.

Versetzt man die alkoholische Mutterlauge mit konz. Salzsäure und dampft ein, so bleibt ein krystallinischer Rückstand. Unterwirft man diesen der Destillation mit Wasserdampf, so geht Dibromkresol über. Ein Teil des angewandten Ketobromids ist also bei der Umsetzung reduziert worden.

Reduktion. Das Chinamin wird in Eisessig kalt mit Zinkstaub verrührt, darauf im Wasserbad so lange erwärmt, bis die gelbe Färbung verschwunden ist, was in weniger als einer Minute geschieht. Darauf wird filtriert und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag erweist sich als *Dibrom-p-kresol.*

In ähnlicher Weise wie mit Anilin, haben wir aus dem Dibromketobromid mit *o-Toluidin* und *p-Toluidin* Chinamine hergestellt, auch wurde das oben beschriebene Dichlorketochlorid zur Herstellung von Chinaminen benutzt. Bis auf das Derivat des *p-Toluidins* erleiden sie alle die unten beschriebene Umlagerung in Abkömmlinge des Diphenyläthers. Wir führen hier nur ihre Schmelzpunkte an.[1])

Methyl-1-(o-toluido)-1-dibrom-3,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4 (XIII, $R{=}C_6H_4.CH_{3(o)}$). [N-(o-Tolyl)-dibrom-3,5-chinamin.]

Aus Aceton gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 112° unter Zersetzung.

[1]) Vorschriften über die Gewinnung dieser Verbindungen, Analysen und genaue Beschreibung ihrer Eigenschaften findet man in der Dissertation Oehmke, Braunschweig 1926.

Digitized by Google

Methyl-1-(p-toluido)-1-dibrom-3,5-oxo-4-benzoldihidrid-1,4. (XIII, R=$C_6H_4.CH_{3(p)}$). [N-(p-Tolyl)-dibrom-3,5-chinamin.] Orangerote Nadeln, die gegen 105° unter Zersetzung schmelzen.

Methyl-1-anilido-1-dichlor-3,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4. [N-Phenyl-dichlor-3,5-chinamin.] Goldglänzende Blättchen, schmelzen gegen 148° unter Zersetzung.

Umlagerung der Chinamine in Amino-diphenyläther.

Methyl-4-dibrom-2,6-amino-4'-diphenyläther (XVI).

1 Teil des rohen *Dibrom-(N-phenyl)-chinamins* (XIII, R=C_6H_5) wird in 10 Teilen Eisessig durch Turbinieren möglichst fein suspendiert und mit $^1/_4$ des Eisessigvolumens an konz. Salzsäure versetzt. Das Anilid löst sich schnell auf und die Flüssigkeit färbt sich tief dunkel. Gleich darauf fällt ein fein krystallinischer weißer Niederschlag, der aus dem Chlorhydrat des primären Amins besteht, aus. Er wird scharf abgesaugt, mit wenig Eisessig gedeckt und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute fast gleich der theoretischen.

Zur Gewinnung des freien Amins wird das Chlorhydrat, in der 5fachen Menge Alkohol heiß suspendiert, mit Ammoniak versetzt, bis alles gelöst ist, die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen krystallisiert das Amin in farblosen glänzenden Blättchen. Ausbeute 70—80 Proc. d. Th. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, mäßig in Benzin. Läßt sich aus Benzin 60—70° oder wenig Alkohol umkrystallisieren und bildet dann schiefwinklige glänzende Blättchen, die manchmal zwillingsartig verwachsen sind. Schmelzp. 120°.

0,1454 g Subst.: 0,2333 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,3320 g Subst.: 11,4 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{13}H_{11}ONBr_2$ (357,01)	Ber.	C 43,70	H 3,10	N 3,92
	Gef.	„ 43,77	„ 3,33	„ 3,90.

Das Amin läßt sich leicht diazotieren.

Acetylverbindung. Entsteht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Wird aus Alkohol umkrystallisiert. Seidenweiche Nädelchen vom Schmelzp. 180°.

Digitized by Google

0,1723 g Subst.: 5,4 ccm N (20,8°, 745 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NBr_2$ (398,95) Ber. N 3,51 Gef. N 3,57.

Methyl-4-dibrom-2,6-methyl-3'-amido-4'-diphenyläther.[1]) Aus *N-(o-Tolyl)-chinamin* dargestellt. Farblose, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 122,5°. *Acetylverbindung.* Nädelchen. Schmelzp. 211°.

Methyl-4-dichlor-2,6-amino-4'-diphenyläther. Aus N-Phenyl-dichlorchinamin. Lange, feine, prismatische Krystalle. Schmelzp. 99°. *Acetylverbindung.* Nadeln vom Schmelzp. 187°. Unmittelbar aus dem *N-Phenyl-dichlor-chinamin* mit Anhydrid und Schwefelsäure gewinnbar, wobei Umlagerung und Acetylierung gleichzeitig erfolgen.

2. Derivate des Xylenols-1,3,4 (mit A. Küster).

Dimethyl-1,3-dibrom-1,5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4.

10 g *Brom-5-xylenol-1,3,4* ($^1/_{20}$ Mol) und 6,8 g kryst. Natriumacetat werden in 20 ccm Eisessig gelöst, die Lösung auf $-8°$ abgekühlt und langsam mit einem Gemisch von 8 g Brom und 3 ccm Eisessig versetzt. Das Ketobromid scheidet sich in feinen gelben Krystallen aus. Man fördert die Ausscheidung durch Rühren, saugt ab, wäscht zunächst mit etwas kaltem Eisessig, dann mit verdünntem Eisessig und schließlich mit viel Wasser nach. Dann verreibt man das Reaktionsprodukt mit wenig Alkohol und saugt nochmals scharf ab. Das so gewonnene Produkt schmilzt bei 59° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

Das Umkrystallisieren bereitet einige Schwierigkeiten, da sich das Ketobromid in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme zersetzt. Man erhält es unter großen Verlusten aus Petroläther in Form gelblich gefärbter rhombischer Tafeln, die bei 63° unter Rotfärbung schmelzen.

0,1153 g Subst.: 0,1538 g AgBr.

$C_8H_8OBr_2$ (279,90) Ber. Br 57,11 Gef. Br 56,76.

Das Ketobromid löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aceton. In Alkali ist es unlöslich. Die Beständigkeit ist sehr gering. Das reine Produkt läßt sich höchstens bis zu 5 Stunden aufbewahren, während es sich in rohem Zustande schon nach ganz kurzer Zeit zersetzt. Dieselbe Zersetzung findet statt beim Erhitzen in hochsiedenden

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 19.

Digitized by Google

Lösungsmitteln, beim Erwärmen der Substanz über den Schmelzpunkt, oder bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die feste Verbindung. Dabei werden große Wärmemengen frei. In allen Fällen läßt sich eine geringe Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff beobachten. Das Reaktionsprodukt ist jedesmal das nachher beschriebene Pseudophenolbromid.

Die *Reduktion* des Ketobromids führt zum *Brom-5-xylenol-1,3,4* zurück. Man reduziert bei gewöhnlicher Temperatur, indem man zur Eisessiglösung Zinkstaub und einige Tropfen rauchende Salzsäure gibt. Nach kurzer Zeit ist die gelbe Lösung entfärbt; man filtriert vom Zinkstaub ab und fällt mit Wasser aus.

Methyl-3-brommethyl-1-brom-5-oxy-4-benzol
[Brom-5-xylenol-1,3,4-pseudophenolbromid].

10 g des vorher beschriebenen rohen *Ketobromids* werden in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis unter Entwicklung von etwas Brom und Bromwasserstoff eine heftige Reaktion einsetzt. Nach kurzer Zeit ist die Schmelze wieder erstarrt. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus gewöhnlichem Benzin um. Das Pseudobromid bildet weiße, prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 104°. Ausbeute 7 g. Geht man von reinem Ketobromin aus, so steigt die Ausbeute auf 90 Proc. d. Th.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Benzin.

0,1230 g Subst.: 0,1658 g AgBr.

$C_8H_8OBr_2$ (279,90) Ber. Br 57,11 Gef. Br 57,36.

Die Verbindung wird von Alkalien nicht gelöst und zeigt auch im übrigen das typische Verhalten der Pseudophenolbromide.

Dimethyl-1,3-anilido-1-brom-5-oxo-4-benzol-dihydrid-1,4
[N-Phenyl-methyl-3-brom-5-chinamin].

14 g rohes Ketobromid aus *Brom-5-xylenol-1,3,4* ($^1/_{20}$ Mol) werden mit 14 g Alkohol zu einem dünnen Brei verrührt. Man kühlt nun durch eine Kältemischung auf -10^0 ab und läßt unter gutem Rühren eine Lösung von 9 ccm Anilin

Digitized by Google

in 9 ccm Alkohol langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich bei der Zugabe des Anilins stark. Das Zutropfen muß so geregelt werden, daß die Temperatur nie + 10° überschreite, da sonst Verharzung eintritt. Nach vorübergehender Lösung und Dunkelfärbung scheiden sich feine gelbe Krystalle aus, die abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen werden. Ausbeute 64 Proc. d. Th.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton schwerer in Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln zersetzt sich die Substanz. In Form von gelben rhombischen Tafeln, die bei 107° unter Schwarzfärbung schmelzen, erhält man sie durch vorsichtiges Fällen ihrer Acetonlösung mit Wasser.

0,1296 g Subst.: 5,62 ccm N (18°, 740 mm). — 0,0829 g Subst.: 0,0535 g AgBr.

$C_{14}H_{14}OBrN$ (292,04)	Ber.	N 4,79	Br 27,37
	Gef.	„ 4,95	„ 27,45.

Gegen Wärme ist die Substanz empfindlich, sie geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade in eine schwarze, schmierige Masse über. Auch bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich das krystallisierte Produkt nach einigen Wochen dunkel uud verharzt, während das Rohprodukt schon nach wenigen Tagen Zersetzung erleidet. Mit Chlorwasserstoff in Eisessiglösung bildet das Chinamin ein farbloses Salz.

Dimethyl-1,3-(o-toluido)-1-brom-5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4[1]) [N-(o-Tolyl)-methyl-3-brom-5-chinamin]. Gelbe Nadeln, schmelzen gegen 103° unter Zersetzung-

Dimethyl-2,4-brom-6-amino-4'-diphenyläther.

7,3 g *Dimethyl-1,3-anilido-1-brom-5-oxo-4-benzoldihydrid-1,4* ($^1/_{40}$ Mol) werden mit 22 ccm Eissessig verrührt. Man gibt nun mit einem Male unter gutem Rühren 5 ccm konz. Salzsäure hinzu; es scheidet sich hierbei zunächst das weiße salzsaure Salz des Anilids aus. Erwärmt man die Masse auf dem Wasserbade kurze Zeit, so tritt unter Dunkelfärbung Lösung ein und nach einigen Sekunden erstarrt die Menge zu einem Brei. Nach dem Erkalten saugt man ab

[1]) Darstellung, Analysen usw. Diplomarbeit A. Küster. Braunschweig 1927.

Digitized by Google

und wäscht mit etwas Wasser nach. Man gewinnt so etwa 5 g rohes salzsaures Salz, das zur Reinigung aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird, wodurch man es in Form von feinen weißen verfilzten Nadeln erhält. Das mit Ammoniak herstellbare freie Amin wird zur Reinigung aus Benzin (60°) umkrystallisiert. Derbe, farblose Kryställchen, Schmelzp. 81°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig; schwer löslich in Wasser. In Alkali unlöslich.

0,1346 g Subst.: 5,72 ccm N (18°, 740 mm). — 0,0965 g Subst.: 0,0627 g AgBr.

$C_{14}H_{14}ONBr$ (292,04)	Ber.	N 4,79	Br 27,37
	Gef.	„ 4,85	„ 27,65.

Durch Einwirken von Natriumnitrit läßt sich ein Diazoniumsalz erhalten, das mit R-Salz zu einem roten Farbstoff kuppelt.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 163° schmelzen.

0,2164 g Subst.: 8,02 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{16}H_{16}O_2NBr$ (334,06) Ber. Br 4,19 Gef. Br 4,18.

Dimethyl-2,4-brom-6-methyl-3'-amino-4'-diphenyläther. Durch Umlagerung des *N-(o-Tolyl)-methyl-3-brom-5-chinamins* mittels konz. Salzsäure. Prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 128°. *Acetylverbindung.* Nadeln, Schmelzp. 187°.

Über die Reaktionsfähigkeit des Halogens in aromatischer Bindung;

von *H. Lindemann* und *A. Pabst.*

Mit 1 Figur im Text.

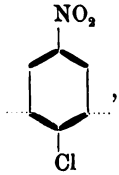
(Eingelaufen am 6. März 1928.)

Von M. Schöpff[1]) stammt die Beobachtung, daß Halogen in aromatischen Verbindungen „reaktionsfähig" wird, wenn in o- oder p-Stellung zu ihm Nitrogruppen (bzw. COOH,

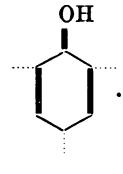
[1]) B. 22, 3281 (1889).

Digitized by Google

SO_3H, CHO usw.) in das Molekül treten. Nimmt man mit Flürscheim[1]) für die genannten Substituenten eine Valenzbeanspruchung an, die geringer ist als die des Wasserstoffs, so ist die Auflockerung verständlich (Formel I). Zugleich vermag diese Annahme die bekannte m-dirigierende Wirkung jener Gruppen (Substituenten 2. Ordnung) zu erklären. Umgekehrt wird der o,p-dirigierende Einfluß der Gruppen OH, NH_2, Cl, Br, CH_3 usw. auf ihre hohe Valenzbeanspruchung zurückgeführt[2]) (Substituenten 1. Ordnung, Formel II).

I 

,

II 

.

Zu einer ganz ähnlichen Erklärung für die Austauschbarkeit des Halogens in den obenerwähnten Verbindungen kommt Vorländer[3]) auf Grund seiner Vorstellungen über die zwischen den Elementen eines Moleküls herrschenden Potentialdifferenzen; bei ihm tritt die elektrostatische Abstoßung an Stelle der verminderten Valenzbeanspruchung.[4])

Die vorstehend erwähnten theoretischen Anschauungen stimmen darin überein, daß sie dem Halogen in den Nitrohalogenbenzolen eine besonders lockere Bindung am Molekül zusprechen. Im Gegensatz zu diesen Ansichten steht die

---

[1]) J. pr. (2) **66**, 321 (1902); **71**, 497 (1905); **76**, 185 (1907); B. **39**, 2016 (1906).

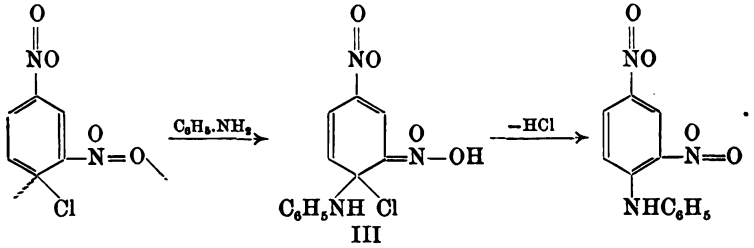
[2]) Zur Stütze der Flürscheimschen Auffassungen hat in jüngster Zeit Ingold [Soc. **127**, 513, 870 und 1800 (1925)] experimentelles Material beigebracht; von Kenner und seinen Schülern sind ihre Voraussagungen in zahlreichen Arbeiten nachgeprüft worden [vgl. z. B. Chem. Soc. **105**, 2717 (1915); **117**, 852 (1920); **121**, 489 (1922); **123**, 1260 (1923); **127**, 2343 (1925)].

[3]) B. **52**, 277 (1919).

[4]) Den Vorländerschen Anschauungen verwandt ist die Theorie der induzierten Polaritäten, die von englischer Seite [Lapworth, Manchester Memoirs **64**, 1 (1920)] entwickelt und von der amerikanischen Schule auf den Boden der modernen Elektronentheorie der Valenz gestellt wurde (vgl. z. B. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, New York 1923, S. 85).

Digitized by Google

Annahme, daß die Reaktionsfähigkeit des Halogens nicht auf seiner geringen Haftfestigkeit beruht, sondern auf der Additionsfähigkeit des im Molekül herrschenden konjugierten Systems. Diese Auffassung ist zuerst von Sudborough und Picton[1]) ausgesprochen und von Borsche[2]) auf Grund einer umfangreichen Untersuchung vertieft worden. Das folgende Schema veranschaulicht die Ansicht dieser Forscher über den Mechanismus der Austauschreaktionen ohne weitere Erläuterung:



III

Eine wichtige Stütze für diese Auffassung scheint auf den ersten Blick die Tatsache zu sein, daß Additionsprodukte aus Nitroderivaten der Halogenbenzole und Aminen gefaßt werden konnten. So gelang es Zincke und Petermann[3]), derartige Stoffe aus Dinitro-2,4-chlorbenzol und den Naphtylaminen in krystallisiertem Zustande zu isolieren; Bamberger[4]) erhielt aus Pikrylchlorid analoge Produkte. Sie bilden sich schon beim Zusammengeben konzentrierter Lösungen der Komponenten bei Zimmertemperatur und gehen bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln oder bei mehrstündigem Kochen ihrer alkoholischen Lösungen in die Substitutionsprodukte über. Allein die Tatsache der Existenz dieser Verbindungen beweist noch keineswegs, daß sie als Zwischenprodukte bei den in Frage stehenden Reaktionen eine Rolle spielen. Es erscheint durchaus möglich, daß sie nicht als Dihydroderivate des Benzols (III) anzusprechen sind, sondern daß in ihnen

[1]) Chem. Soc. 89, 583 (1906).
[2]) A. 386, 357 (1911); vgl. auch B. 56, 1488 (1923).
[3]) Petermann, Dissertation, Marburg 1896.
[4]) B. 33, 102 (1900); vgl. auch Lesser, A. 402, 50 (1914).

Digitized by Google

Anlagerungsverbindungen im Sinne Werners vorliegen, die in Lösung wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Ihre Beteiligung bei den Austauschreaktionen des Halogens ist erst sichergestellt, wenn der Beweis erbracht werden kann, daß ihr Übergang in die Substitutionsprodukte ein monomolekularer Vorgang ist. Aus diesem Grunde haben wir am Beispiel des besonders gut krystallisierenden Additionsprodukts aus Dinitro-2,4-chlorbenzol und α-Naphtylamin den Übergang in das Dinitro-2,4-diarylamin in siedend alkoholischer Lösung messend verfolgt. Die Bestimmung der jeweils vorhandenen Menge ionogen gebundenen Halogens zeigte, daß die Umsetzung *nicht monomolekular* verläuft. Die k-Werte, nach der Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ berechnet, weisen deutlich fallende Tendenz auf; auch erwies sich die Reaktionsgeschwindigkeit als abhängig von der Konzentration:

Stunden	$^2/_{1000}$ Mol in 5 ccm Alkohol		$^4/_{1000}$ Mol in 5 ccm Alkohol	
	Umsatz in %	$k \cdot 10^{-3}$ [1]	Umsatz in %	$k \cdot 10^{-3}$ [1]
2	14,9	0,58	—	—
4	22,6	0,46	29,0	0,63
6	29,8	0,43	35,9	0,54
8	34,7	0,39	41,3	0,49
10	38,2	0,35	—	—
12	41,7	0,32	46,8	0,38
24	50,0	0,21	—	—

In Übereinstimmung mit diesem Befund ergab die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des gleichen Additionsprodukts in Benzol nur die Hälfte des theoretischen Wertes.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die von Zincke, Bamberger u. a. beschriebenen Stoffe nicht Zwischenprodukte bei der Umsetzung der nitrierten Halogenbenzole mit Aminen sind.[2] Damit ist natürlich keineswegs gesagt,

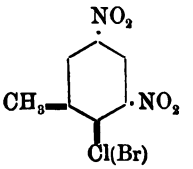
[1] Relative Werte; log statt ln.

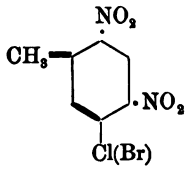
[2] Eine Beobachtung von Giusa, Marcellino u. Curti [G. 50, II 300 (1920)] steht mit diesem Ergebnis in gutem Einklang. Diese

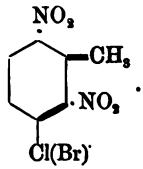
Digitized by Google

daß diese Reaktionen nicht doch — entsprechend der Annahme von Sudborough und Borsche — über andere, noch unbekannte additive Zwischenprodukte verlaufen. Wir haben den Versuch gemacht, diese Frage auf indirektem Wege zu lösen.

Ist die Beweglichkeit des Halogens — z. B. im Dinitrochlorbenzol — eine Folge der Valenzbeanspruchung der verschiedenen Substituenten des Moleküls oder ihrer gegenseitigen elektrostatischen Beeinflussung, so muß der Eintritt einer CH_3-Gruppe in das Dinitro-2,4-chlorbenzol die Reaktionsfähigkeit in vorauszusehender Weise verändern. Sowohl nach den Vorstellungen Flürscheims als auch nach denen Vorländers muß das Erscheinen eines Methyls in der o-Stellung zum Halogen dessen Beweglichkeit herabsetzen (IV), in den m-Stellungen sie erhöhen (V und VI):

IV 

, V 

, VI 

.

Selbstverständlich wird die Methylgruppe ihren Einfluß auf die Haftfestigkeit aller Substituenten geltend machen; ein Teil ihrer Wirkung wird auf eine engere Heranziehung oder — auf der anderen Seite — auf eine Lockerung der Nitrogruppen verwandt werden. Das ist für die uns interessierende Frage aber ohne entscheidende Bedeutung; dadurch kann die Beeinflussung des Halogens wohl der Intensität, nicht aber dem Sinne nach geändert werden.

Ist dagegen jene andere Annahme richtig, daß die Beweglichkeit des Halogens auf der Additionswirkung eines konjugierten Systems beruht (vgl. das Schema auf S. 26), so ist bei allen drei Methylderivaten eine Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit zu erwarten, da in jedem Falle eine Störung der Konjugation durch die eingetretene Methylgruppe erfolgt.

Aus dieser Überlegung heraus haben wir die Austausch-

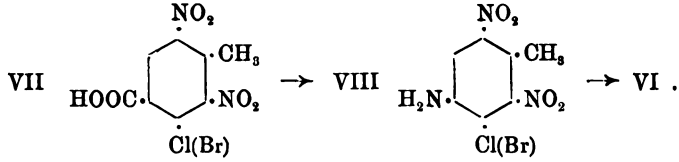
Autoren stellten fest, daß auch solche Amine (z. B. o-Nitranilin) mit Dinitrochlorbenzol Substitutionsprodukte liefern, die mit diesem Agens nicht zu Additionsprodukten zusammenzutreten vermögen.

Digitized by Google

geschwindigkeit des Halogens in den Dinitro-2,4-halogenbenzolen verglichen mit seiner Reaktionsfähigkeit in den ortsisomeren Monomethylhomologen (IV—VI). Von diesen Stoffen sind die Chlorverbindungen IV und V[1]), sowie das Bromid IV[2]) bekannt; sie wurden nach den Literaturangaben bereitet. Das Bromid V konnte aus m-Bromtoluol durch Nitrieren erhalten werden. Etwas schwieriger sind die Halogenide VI zugänglich.

Beide haben Körner und Contardi[3]) bereits in Händen gehabt; diese Autoren erhielten sie aus dem Trinitro-2,4,6-toluol, das sie zuerst zum Dinitro-2,6-amino-4-toluol reduzierten. Die in Aussicht gestellten näheren Angaben über die Ausführung dieses Prozesses sind bisher nicht erschienen.

Wir bereiteten die Halogenide VI aus den Dinitroderivaten der Methyl-4-halogen-2-benzoesäuren VII[4]); die Azide der dinitrierten Säuren lassen sich durch Verkochen in mäßig verdünntem Eisessig unmittelbar in die Amine VIII umwandeln, die wiederum mit Athylnitrit in alkoholischer Lösung glatt die gesuchten Dinitrohalogentoluole VI[5]) liefern.



Die Halogenatome in den Verbindungen VIII sind zu den bekannten Austauschreaktionen nicht befähigt. Auf die Tatsache, daß die Beweglichkeit des Halogens in ähnlich konstituierten Nitroverbindungen beim Eintritt einer Amino-

---

[1]) B. **25**, 3006 (1892); **33**, 2506 (1900); **45**, 270 (1912); C. **1920**, II, 512.

[2]) A. **339**, 224 (1905); C. **1916**, I, 1019. [3]) C. **1917**, I, 743.

[4]) J. pr. **2**, 39, 485 und 492 (1889).

[5]) Das Dinitro-2,4-methyl-3-chlorbenzol erwies sich als identisch mit dem von Borsche und Fiedler [B. **46**, 2129 (1913)] bei der Nitrierung von m-Chlortoluol als Nebenprodukt erhaltenen Stoff vom Schmelzp. 73°; in ihm liegt also nicht — wie die genannten Autoren annehmen — die Dinitro-2,6-verbindung vor; diesen Umstand haben schon Brady u. Bowmann [Soc. **119**, 896 (1921)] wahrscheinlich gemacht.

Digitized by Google

gruppe verschwindet, ist bereits gelegentlich hingewiesen worden.[1]) Die depressive Wirkung der Aminogruppe konnte jedoch in solchen Fällen durch Acylierung aufgehoben werden.[2]) Das ist hier nicht der Fall. Die Acetylverbindungen der Amine VIII zeigen ebensowenig Neigung zu den üblichen Umsetzungen des Halogens wie die freien Amine selbst; eine Erklärung für diese Erscheinung ergab sich im Laufe dieser Arbeit.

Für die vorstehende Untersuchung ist es von entscheidender Bedeutung, daß einmal die Stellung der Methylgruppe unbedingt festliegt und daß andererseits alle Verbindungen tatsächlich Abkömmlinge der Dinitro-2,4-halogenbenzole sind. Aus diesem Grunde haben wir auch für die bereits bekannten Verbindungen nochmals nachgeprüft, ob der Konstitutionsbeweis schlüssig geführt ist. Das ist für die beiden Halogenverbindungen IV der Fall.[3]) Bei den Halogeniden V steht die m-Stellung des Methyls zum Halogen fest; auch die 2,4-Stellung der beiden Nitrogruppen ist nicht zu bezweifeln.[4]) Was die Struktur der Stoffe VI betrifft, so ist zunächst die m-Stellung des Halogens zum Methyl sichergestellt; denn sie gehen aus den Monohalogenderivaten des p-Acettoluids hervor, für die die Stellung des Halogens schon durch Wroblewsky[5]) bewiesen worden ist. Der Standort der Nitrogruppen muß — dem Gange der Synthese nach — der gleiche sein, wie in den Halogen-2-methyl-4-dinitro-benzoesäuren, aus denen die Verbindungen VI durch Eliminierung der Carboxylgruppen erhalten worden sind. Für jene aber dürfte die 3,5-Stellung der Nitrogruppen feststehen, da sie durch Nitrieren der Halogen-2-methyl-4-benzoesäuren gewonnen werden.

Um die Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Methylverbindungen IV—VI mit derjenigen in den Dinitro-2,4-halogenbenzolen zu vergleichen, wurden die siedenden, absolut-alkoholischen Lösungen der Stoffe mit überschüssigem Anilin zur Umsetzung gebracht.

Die Konzentration der alkoholischen Lösungen an Halogenid war in allen Fällen die gleiche ($^1/_{2000}$ Mol in 10 ccm Reaktionsflüssigkeit); an Anilin wurde ein starker Überschuß verwandt. Die Lösungen mit

---

[1]) Z. B. Borsche, A. 402, 96 (1913); Lindemann u. Wessel, B. 58, 1222 (1925).

[2]) Lindemann u. Wessel, a. a. O.

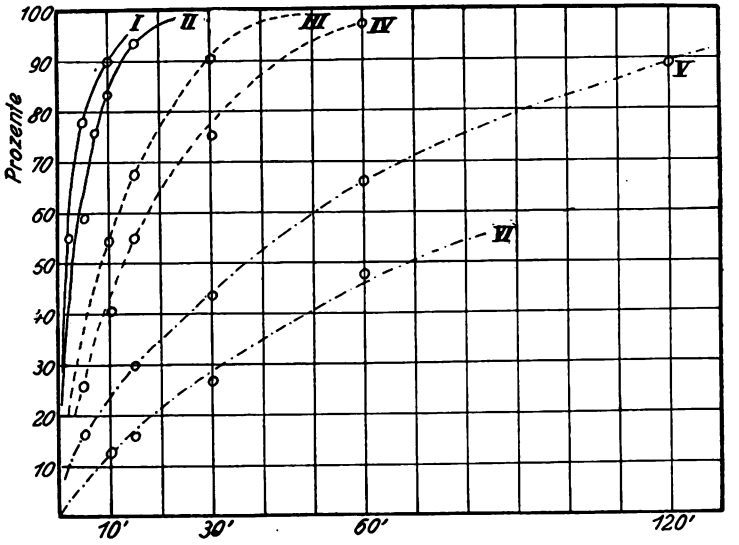
[3]) Vgl. Nietzki u. Rehe, B. 25, 3005 (1892), sowie Borsche u. Fiedler, B. 45, 270 (1912).

[4]) B. 33, 2506 (1900). [5]) A. 168, 153 (1873).

Digitized by Google

den zu vergleichenden Substanzen befanden sich in kleinen Erlenmeyerkölbchen mit aufgesetztem Rückflußkühler und wurden gemeinsam in ein großes siedendes Wasserbad eingetaucht. Die Umsetzung wurde nach bestimmter Zeitdauer durch gleichzeitiges Eingießen der Reaktionsgemische in überschüssige, stark verdünnte Salpetersäure unterbrochen und die gebildete Menge ionogen gewordenen Halogens durch Fällung

t in Min.	Dinitrochlorbenzol	Methyl-5-derivat	Methyl-6-derivat	Methyl-3-derivat	Dinitrobrombenzol	Methyl-5-derivat	Methyl-6-derivat	Methyl-3-derivat
2,5	—	—	—	0,0	54,5	—	—	0,0
5	58,9	25,3	5,9	0,0	77,3	—	16,0	0,0
7,5	75,3	—	—	0,0	—	—	—	0,0
10	82,9	40,5	12,4	0,0	89,9	54,3	—	0,0
15	93,7	54,4	15,9	0,0	—	67,1	29,7	0,0
30	—	75,1	26,9	0,0	—	90,3	43,7	0,0
60	—	98,1	47,4	0,0	—	—	65,8	0,0
120	—	—	—	0,0	—	—	88,8	0,0



I. Dinitrobrombenzol ($k = 0{,}3$) II. Dinitrochlorbenzol ($k = 0{,}18$)
III. Methyl-5-derivat ($k = 0{,}08$) IV. Methyl-5-derivat ($k = 0{,}05$)
V. Methyl-6-derivat ($k = 0{,}02$) VI. Methyl-6-derivat ($k = 0{,}01$)
Die Kurven für die Methyl-3-derivate liegen in der Abszisse.

Digitized by Google

mit Silbernitrat bestimmt. In der vorstehenden Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt, und zwar geben die Vertikalreihen diejenigen Mengen der Dinitrohalogenverbindungen in Procenten an, die zur Zeit *t* (1. Vertikale) umgesetzt sind. In der Figur sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Wie die vorstehenden Tabellen zeigen, verläuft die Umsetzung der methylfreien Dinitro-halogenbenzole sowohl bei den Chlor- als auch bei den Bromverbindungen am raschesten; weniger schnell reagieren die Methyl-5-homologen, noch langsamer die Methyl-6-derivate und unter den Versuchsbedingungen gar nicht die 3-Isomeren. Bei diesen letzten Verbindungen konnte die Reaktion auch durch Zusatz von Natriumacetat zur alkoholischen Lösung nicht in Gang gebracht werden. Ja, es zeigte sich sogar, daß sie selbst beim Erhitzen der Halogenide mit siedendem Anilin nicht oder doch nur sehr langsam eintritt. Die Umsetzungskurven dieser Stoffe fallen also mit der Abszisse zusammen.

Die Tatsache, daß das o-ständige Methyl (Figur) die Reaktionsfähigkeit des Halogens erheblich herabdrückt, ist mit jenen Erklärungen, die für die Austauschfähigkeit die Haftfestigkeit des Halogens verantwortlich machen, durchaus vereinbar (IV). Kaum verständlich aber muß es vom Standpunkt dieser Anschauungen erscheinen, daß auch das Methyl der 5-Stellung und noch weit mehr die 3 ständige Methylgruppe die Austauschfähigkeit des Halogens herabsetzen (vgl. V und VI). Beruhte seine Aktivität auf der Haftfestigkeit am Kern, so wäre in diesen beiden Homologen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zu erwarten. Daß an ihrer Stelle eine starke Herabminderung der Austauschgeschwindigkeit beobachtet wurde, spricht unseres Erachtens in entscheidender Weise gegen die Anwendbarkeit der Haftfestigkeitstheorien auf die in Rede stehenden Umsetzungen. Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Dinitrohalogen-benzolen beruht nicht auf seiner geringen Haftfestigkeit.

Zu der Ansicht Sudboroughs und Borsches dagegen, daß die Reaktionsfähigkeit des Halogens auf der Additionswirkung einer im Molekül herrschenden Konjugation beruht, stehen die Versuchsergebnisse nicht im Widerspruch.

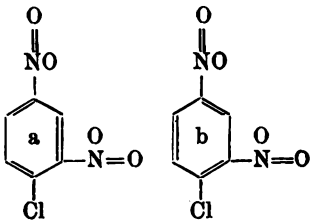
Digitized by Google

Die Störung des Systems durch die CH_3-Gruppen prägt sich in der Herabsetzung der Austauschgeschwindigkeit bei allen drei Methylderivaten aus.

Nicht ohne weiteres verständlich ist der graduelle Unterschied, mit dem die CH_3-Gruppe — je nach ihrer Stellung — ihren deprimierenden Einfluß ausübt. Denn für die im Molekül der Dinitrohalogenbenzole herrschende Konjugation bedeutet eine Methylgruppe in der 5- oder 6-Stellung ebensosehr eine Störung wie 3 ständiges CH_3.[1]) Dabei ist aber zu bedenken, daß über den Einfluß störender Substituenten auf konjugierte Systeme durch die Arbeiten von v. Auwers und Eisenlohr erst die Grundlagen bekannt geworden sind.[2]) Voraussagen über die Größe der depressiven Wirkung, die der Eintritt eines störenden Substituenten in die verschiedenen möglichen Stellungen eines komplizierten Systems verursachen wird, können wir vorläufig kaum machen. Zur Prüfung der Frage, ob tatsächlich ein Zusammenhang besteht zwischen der Austauschgeschwindigkeit des Halogens und der störenden Wirkung des Methyls auf die Konjugation, besitzen wir nur ein Mittel: die spektrochemische Untersuchung. Beeinflussungen konjugierter Systeme durch Substituenten sind optisch nachweisbar. Sind Wirkung der CH_3-Gruppe auf die Konjugation

---

[1]) Besonders dann, wenn man der Zusatzannahme Borsches folgt, daß in den Dinitro-2,4-halogenbenzolen von den beiden durch die Oszillationstheorie gegebenen Grenzzuständen (a und b) der eine (a) vorliegt. Borsche sagt denn auch für das Methyl-3-derivat ein Verhalten voraus, das von dem des 5-Isomeren nicht wesentlich verschieden sein könne [B. 46, 2117 (1913)].



[2]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. (2) 82, 65 (1910); 84, 1, 37 1911); v. Auwers, B. 45, 2764 u. 2781 (1912); A. 422, 160 (1921).

Digitized by Google

und Reaktionsfähigkeit des Halogens voneinander abhängig, so muß das molekulare Brechungsvermögen der Dinitrohalogentoluole ihrer Reaktionsfähigkeit parallel gehen. Von den drei isomeren Bromverbindungen ist die eine — das Methyl-5-derivat — der Untersuchung mit dem Pulfrichschen Refraktometer nicht zugängig, da ihr Schmelzpunkt zu hoch liegt. Die Schmelzpunkte der drei Chlorverbindungen dagegen liegen unter 100°. Ihre spektrochemische Untersuchung konnte also in strömendem Wasserdampf vorgenommen werden. Das Ergebnis ist aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen.

Name	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\beta$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Dinitro 2,4-methyl-5-chlorbenzol	1,29	1,66	0,37
Dinitro-2,4-methyl-6-chlorbenzol	1,19	1,54	0,35
Dinitro-2,4-methyl-3-chlorbenzol	0,88	1,14	0,26
Dinitro-2,4-chlorbenzol . . .	1,20	1,57	0,37

Ein Vergleich der für die drei Methylverbindungen gefundenen Werte für $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_\beta$ zeigt, daß in der Tat die spezifische Exaltation der Refraktion in derselben Reihenfolge abnimmt wie die Austauschfähigkeit des Halogens. Das am raschesten mit Anilin reagierende Methyl-5-derivat zeigt auch die größte Exaltation, die reaktionsträge 3-Verbindung die kleinste. Auch der erhebliche Abstand in der Reaktionsfähigkeit der Methyl-3-verbindung einerseits von den beiden Isomeren andererseits kommt in der Größe der Exaltationen deutlich zum Ausdruck (0,88 gegenüber 1,29 bzw. 1,19). Der spektrochemische Befund spricht also ebenfalls dafür, daß die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in den Methylverbindungen in Beziehung steht zu der Wirksamkeit der im Molekül herrschenden Konjugation.

Nicht völlig in den Rahmen der für die Homologen gefundenen optischen Daten passen die für das Dinitro-chlorbenzol selbst erhaltenen Werte. Die für die Exaltation des Brechungsvermögens gefundenen Zahlen ($E\Sigma_\alpha = 1{,}20$, $E\Sigma_\beta = 1{,}57$) sind im Vergleich zu den entsprechenden Daten der Methylverbindungen zu niedrig. Vielleicht liegt die Erklärung für diese Tatsache in einer besonderen Wirkung der Me-

Digitized by Google

thylgruppe auf den optischen Zustand des Benzolkerns. Nach Eisenlohr[1]) werden nämlich die den cyclischen Verbindungen eigentümlichen Depressionen des Brechungsvermögens durch Methylgruppen teilweise wieder aufgehoben, so daß das Toluol eine um etwa 0,3 Einheiten größere spezifische Refraktion besitzt als das Benzol. Tritt diese Wirkung der Methylgruppe auch bei den drei Homologen des Dinitrochlorbenzols noch in Erscheinung, so sind die Werte für die Exaltationen dieser Verbindungen mit den beim methylfreien Stoff gefundenen Daten nicht unmittelbar vergleichbar. Denn in den erhaltenen Zahlen kommt nicht nur die Störung der Konjugation durch die CH_3-Gruppe, sondern auch die in entgegengesetztem Sinne wirkende Beeinflussung der optischen Depression durch Methyl zum Ausdruck.

Ist somit der Umstand wahrscheinlich gemacht, daß die Austauschfähigkeit des Halogens in den Dinitro-2,4-halogenbenzolen auf der Additionswirkung der im Molekül herrschenden Konjugation, nicht aber auf seiner Haftfestigkeit beruht, so darf man wohl ein Gleiches für die o- und p-Nitrohalogenbenzole annehmen. Auch bei diesen Stoffen sitzen Nitrogruppe und Halogenatom an den Enden einer Doppelbindung bzw. eines konjugierten Systems. Die durch die Nitrogruppe verursachte bzw. verlängerte Konjugation dürfte die addierende Wirkung ausüben. Damit ist zugleich die Erklärung für die Tatsache gegeben, daß die m-Nitrohalogenbenzole reaktionsfähiges Halogen nicht aufweisen. Für diese Verbindungen gibt es keine Konjugation, die von der Nitrogruppe zu den halogentragenden Kohlenstoffatomen führt.

Wenn wirklich die Beweglichkeit des Halogens in den Dinitro-2,4-halogenbenzolen auf der Additionswirkung der im Molekül herrschenden Konjugation beruht, so müßte Austausch auch dann erfolgen, wenn sich statt des Halogens andere Substituenten in der gleichen Stellung befinden. Das ist in der Tat der Fall. Es ist lange bekannt und von Borsche[2]) kürzlich hervorgehoben, daß z. B. auch Methoxyl in entsprechenden Nitroverbindungen glatt durch andere Substituenten ersetzt werden kann. Daß sogar Wasserstoff leicht „austauschbar" ist, wenn Nitrogruppen in o- und p-Stellung zu ihm stehen, ist von Meisenheimer[3]) an mehreren

[1]) Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 109.
[2]) B. **56**, 1488 (1923).
[3]) B. **39**, 2526 u. 2533 (1906); **53**, 358 (1920).

Digitized by Google

Beispielen gezeigt worden. Vorbedingung für den Ablauf der Reaktion bleibt in jedem Fall die Anwesenheit eines Substituenten, der nach erfolgter Addition an das System mit dem Addenden zusammentreten kann (Abspaltung von H.Hal, $H.OCH_3$, H.OH).

Die Erkenntnis, daß der Eintritt einer Methylgruppe zwischen die beiden Nitrogruppen von Dinitro-2,4-halogenbenzolen die Austauschbarkeit des Halogens stark herabmindert, bietet die Erklärung für eine Reihe von Erscheinungen, die verschiedenen Beobachtern auffielen. So fanden Fries u. Arnemann[1]), daß das *Dinitro-3,5-brom-2-xylol-1,4* im Gegensatz zum entsprechenden Toluolderivat (IV) mit Anilin nur außerordentlich schwer zur Umsetzung zu bringen ist. Das verschiedenartige Verhalten der beiden Homologen ist nunmehr verständlich, da nur in der erstgenannten Verbindung Methyl zwischen den beiden Nitrogruppen steht. Die von uns im Verlaufe der vorstehenden Arbeit hervorgehobene Tatsache, daß entgegen der Erwartung die Acetylverbindungen des *Dinitro-2,6-chlor-3-amino-4-toluols* (VIII) und des analogen Bromderivats kein reaktionsfähiges Halogen besitzen, bietet jetzt ebenfalls nichts Überraschendes mehr.

Borsche[2]) machte bei einer Reihe von Dinitrotoluolderivaten eine Beobachtung, die ebenfalls mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verhältnissen sicherlich in engem Zusammenhange steht. Er stellte fest, daß eine Anzahl jener Stoffe mit Benzaldehyd glatt unter Bildung von Stilbenderivaten reagiert, während andere das nicht tun. Betrachtet man die von Borsche angeführten Beispiele hinsichtlich der Anordnung der Substituenten, so erkennt man, daß immer dann die Kondensation ausbleibt, wenn die aktivierenden Nitrogruppen Methyl einschließen.

Während der Eintritt einer Methylgruppe in die 5-Stellung des Dinitro-2,4-chlorbenzols eine nur geringe Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des Halogens bewirkt, hebt nach Beobachtungen Borsches[3]) eine 5 ständige Aminogruppe seine Austauschbarkeit völlig auf. Die gleiche Reaktionsträgheit zeigt das Halogen im Dinitro-2,6-amino-4-chlorbenzol.[4]) Danach scheint die Aminogruppe eine noch erheblich stärker störende Wirkung als das Methyl auf das Additionsvermögen konjugierter Systeme auszuüben[5]), — nicht aber die Acetylaminogruppe,

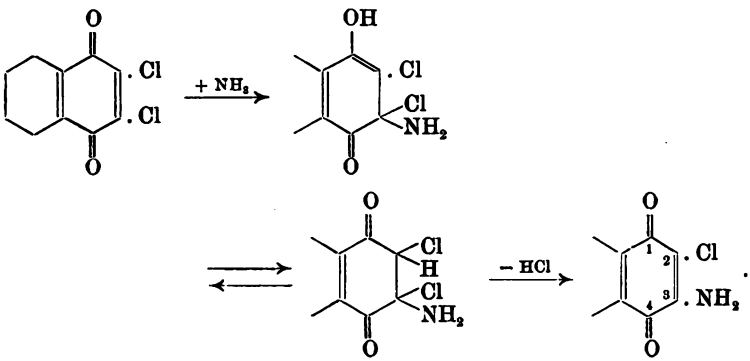
[1]) A. **454**, 159 (1927). [2]) A. **386**, 351 (1911).
[3]) A. **402**, 96 (1913). [4]) B. 58, 1222 (1925).

[5]) Diese Annahme scheint auf den ersten Blick mit den Ergebnissen der Spektrochemie nicht in Einklang zu stehen; denn der Eintritt einer NH_2-Gruppe in konjugierte Systeme bewirkt starke Exaltationen [vgl. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen 1912, S. 153; v. Auwers, A. **422**, 186 (1921)]. Dieser Effekt wird aber durch die genannte Gruppe bereits in Verbindung mit einer gewöhn-

Digitized by Google

denn die Austauschfähigkeit des Halogens erscheint wieder, sobald die Aminogruppe acetyliert wird.

Dieser depressive Einfluß der NH_2-Gruppe auf das Additionsvermögen konjugierter Systeme läßt sich an einer anderen Klasse von cyclischen Verbindungen mit reaktionsfähigem Halogen, den halogenierten Chinonen, deutlich erkennen. Vom *Dichlor-2,3-naphtochinon-1,4* z. B. ist bekannt, daß nur ein Halogenatom sich leicht gegen die Aminogruppe austauschen läßt. Dem Ersatz des Chlors durch NH_2 dürfte die Addition des Ammoniaks an die Enden eines einfach konjugierten Systems vorausgehen. Das Additionsprodukt spaltet — vermutlich in der tautomeren Ketoform — Salzsäure ab und geht in Chlor-2-amino-3-naphtochinon über:



Daß diese Verbindung, wie Fries und Ochwat[1]) beobachteten das verbleibende Chloratom nur schwierig austauscht, ist nach dem weiter oben Ausgeführten verständlich. Die Konjugation, an deren einem Ende dieses Chloratom sitzt — sie verläuft von der Oxogruppe in 4-Stellung über das C-Atom 3 nach 2 — ist in der 3-Stellung durch die Aminogruppe gestört.[2]) Die depressive Wirkung dieser Gruppe

---

lichen Doppelbindung verursacht und steht nach Eisenlohr [B. 44, 3188 (1911)] in Zusammenhang mit dem ungesättigten Zustand des 3 wertigen Stickstoffatoms. Tritt eine Aminogruppe in eine Konjugation ein, so ist also die spektrochemisch festzustellende Exaltation nicht etwa ein Maß für die Aktivierung dieser Konjugation, sondern lediglich der summarische Ausdruck für die Gesamtheit der im Molekül befindlichen Affinitätsüberschüsse. Der größte Teil wird der durch die NH_2-Gruppe neu gebildeten Konjugation zukommen.

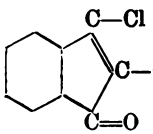
[1]) B. 56, 1292 (1923).

[2]) Mit gewissen Agenzien — z. B. Natriumazid — lassen sich beide Chloratome des Dichlornaphtochinons austauschen [Fries und Ochwat, B. 56, 1291 (1923)]. Das wird immer dann der Fall sein, wenn der einzuführende Substituent — in diesem Falle also die Azido-

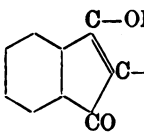
Digitized by Google

wird aber aufgehoben und das Chlor wieder reaktionsfähig, sobald das Amin acetyliert wird.[1])

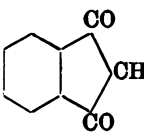
Von Dichlor-1,2-indon-3 (IX) hat Zincke[2]) vor 40 Jahren festgestellt, daß eines seiner Halogenatome erheblich leichter in Reaktion tritt als das andere; es kann gegen Hydroxyl z. B. schon durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge ausgetauscht werden, während das zweite bei diesem Vorgang unverändert bleibt. Bisher ist nicht einwandfrei festgestellt worden, welches der Halogenatome diese erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt. Während Roser und Haselhoff[3]) sie dem 1-ständigen Chlor zuschreiben, nimmt Zincke an, daß das dem Carbonyl benachbarte Halogen das bewegliche ist; dieser Ansicht haben sich kürzlich Brass und Mosl[4]) angeschlossen.



IX



X



XI

Das in 1-Stellung befindliche Halogen steht am Ende einer von der Carbonylgruppe ausgehenden Konjugation (Formel IX), die nur durch Halogen schwach gestört ist. Wenn unsere in der vorliegenden Mitteilung geschilderte Auffassung über die Ursache derartiger Austauschreaktionen richtig ist, so muß also — entsprechend der Vermutung von Roser und Haselhoff — dieses Chloratom das reaktionsfähige sein. Wir haben den Beweis erbracht, daß diese Forderung erfüllt wird. Die aus dem Dichlor-indon bei der Einwirkung von Alkali entstehende Chlor-oxyverbindung entspricht der

gruppe — keine erheblich störende Wirkung auf die Konjugation ausübt und somit den Austausch auch des zweiten Halogenatoms nicht verhindert. Der Rest der Stickstoffwasserstoffsäure scheint die Additionswirkung des Systems in ähnlich geringem Maße zu beeinflussen wie Halogen auch. Spektrochemisch ist der Einfluß der Azidogruppe auf Konjugationen anscheinend noch nicht untersucht; für die Halogene hat v. Auwers [B. 45, 2793 (1912)] festgestellt, daß sie in ihrer depressiven Wirkung den Alkylen ähneln.

[1]) Fries u. Ochwat, a. a. O. [2]) B. 20, 1269 (1887).
[3]) A. 247, 138 (1888). [4]) B. 59, 1266 (1926).

Digitized by Google

Formel X. Denn sie wird bei der katalytischen Behandlung mit Wasserstoff und Natriumacetat in eine Dioxoverbindung übergeführt, die sich mit dem Indandion-1,3 (XI) als identisch erwies.

Die von Brass und Mosl für die ersten Einwirkungsprodukte von Alkalisulfiden auf Dichlorindon angegebenen Formeln dürften entsprechend zu ändern sein.

I. Derivate des Dinitro-2,4-brombenzols.

Dinitro-2,4-methyl-5-brombenzol.

In ein Gemisch von 12 g konz. Schwefelsäure und 4 g roter rauchender Salpetersäure gibt man unter Eiskühlung allmählich 5 g m-Bromtoluol. Das Ganze überläßt man an einem kühlen Ort sich selbst, bis das ungelöste Öl erstarrt ist. Man trennt von der überstehenden Säure und löst aus Alkohol um. Fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 114°. Der Stoff ist in Benzin, noch leichter in Benzol löslich.

0,0878 g Subst.: 0,0635 g AgBr. — 0,1414 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 758 mm).

$C_7H_5O_4N_2Br$	Ber.	Br 30,65	N 10,72
	Gef.	„ 30,78	„ 10,74.

Brom-2-methyl-4-benzonitril

erhielten Claus und Kunath[1]) aus dem entsprechenden Bromtoluidin nur in mäßiger Ausbeute (bis zu 32 Proc. des angewandten Amins); man kann die erzielten Mengen Nitril auf annähernd 50 Proc. d. Th. steigern, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt:

In eine aus 50 g Kupfervitriol, 55 g Cyankalium und 200 ccm Wasser bereitete Lösung von Kupfer-I-cyanid leitet man Wasserdampf ein. Gleichzeitig läßt man in das Destillationsgefäß langsam eine Diazolösung eintropfen, die man aus 22,2 g salzsaurem Brom-2-methyl-4-anilin[2]), 50 ccm etwa 2 n-Salzsäure und 8,3 g Natriumnitrit unterhalb 0° bereitet hat. Das Nitril geht sogleich mit dem Dampf über. Ausbeute 9 g. Aus Benzin blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 52° (Claus und Kunath: 47°).

[1]) J. pr. II, 39, 486 (1889).
[2]) Soc. 107, 847 (1916); B. 52, 641 (1919).

Digitized by Google

0,1146 g Subst.: 0,1100 g AgBr.

C_8H_6NBr Ber. Br 40,81 Gef. Br 40,85.

Brom-2-methyl-4-dinitro-3,5-benzonitril.

Man nitriert das Nitril unter Kühlung in konz. schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumnitrat (auf 19,6 g Nitril 20,2 g KNO_3), erwärmt dann $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und fällt nach dem Erkalten mit Wasser. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmelzp. 165°, sie sind in Alkohol schon in der Kälte löslich.

0,0981 g Subst.: 0,0650 g AgBr.

$C_8H_4O_4N_3Br$ Ber. Br 27,97 Gef. Br 28,20.

Brom-2-methyl-4-dinitro-3,5-benzoesäure (VII).

Die Verseifung des oben beschriebenen Dinitronitrils verläuft wenig glatt. Besser erhält man die Dinitrosäure aus der Brom-2-methyl-4-benzoesäure, die nach den Angaben von Claus und Kunath[1]) aus dem zugehörigen Nitril (vgl. oben) bereitet wurde. Die Nitrierung wird in konz. Schwefelsäure mit Kaliumnitrat vorgenommen; dann erhitzt man langsam auf 150° und gießt nach dem Wiedererkalten auf Eis. Aus wenig Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 235°.

0,0984 g Subst.: 0,0600 g AgBr.

$C_8H_5O_6N_2Br$ Ber. Br 26,02 Gef. Br 25,95.

Chlorid. Man erhitzt 10 g der Dinitrosäure mit 20 ccm Benzol und 10 g Phosphorpentachlorid $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, verjagt das Lösungsmittel auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck und krystallisiert den Rückstand aus Benzin um. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 111°, leicht löslich in Benzol.

0,1120 g Subst.: 0,1140 g AgHal.

$C_8H_4O_5N_2ClBr$ Ber. AgHal. 0,1146 g Gef. AgHal. 0,1140 g.

Mit Alkoholen erhält man leicht die entsprechenden Ester. Der Äthylester schmilzt bei 93°.

0,1312 g Subst.: 0,0738 g AgBr.

$C_{10}H_9O_6N_2Br$ Ber. Br 23,90 Gef. Br 23,94.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Azid. Die Lösung von 5 g Säurechlorid in etwa 25 ccm Aceton wird unter starker Kühlung (Kältemischung) mit einer eiskalten konz. wäßrigen Lösung von 1,3 g Natriumazid langsam versetzt. Gibt man zum Reaktionsgemisch nach etwa 10 Minuten unter Umschütteln allmählich Wasser, so fällt das Azid krystallin aus. Zur Weiterverarbeitung ist das Rohprodukt genügend rein. Nach dem Trocknen auf Ton läßt es sich durch Lösen in wenig kaltem Benzol und allmählichen Zusatz von Benzin in langen farblosen Nadeln erhalten. Der Stoff schmilzt bei 101° und verpufft beim raschen Erhitzen.

0,0666 g Subst.: 12,2 ccm N (17,5°, 760 mm). — 0,1002 g Subst.: 0,0562 g AgBr.

$C_6H_4O_5N_5Br$	Ber. N 21,23	Br 24,22
	Gef. „ 21,25	„ 23,87.

Brom-2-methyl-4-dinitro-3,5-anilin (VIII). Das aus 5 g Säurechlorid bereitete rohe, ungetrocknete Azid wird mit etwa 100 ccm einer Mischung gleicher Volumina Eisessig und Wasser in ein heißes, später siedendes Wasserbad gestellt. Man erhitzt bis zum Aufhören der lebhaften Stickstoffentwicklung (etwa 1 Stunde). Die Substanz ist mit gelber Farbe in Lösung gegangen. Von einer geringen Trübung wird abfiltriert; beim Erkalten scheidet sich das Amin in gelben Nadeln aus; sie sind in heißem Alkohol, Eisessig oder Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin oder Wasser. Man löst aus wenig Alkohol um; Schmelzp. 170°.

0,1256 g Subst.: 0,1391 g CO_2, 0,0256 g H_2O. — 0,1140 g Subst.: 15,2 ccm N (19°, 752 mm). — 0,1156 g Subst.: 0,0794 g AgBr.

$C_7H_6O_4N_3Br$	Ber. C 30,44	H 2,17	N 15,21	Br 28,98
	Gef. „ 30,21	„ 2,28	„ 15,38	„ 29,23.

Die *Acetylverbindung* wird mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure leicht erhalten. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter in Benzin, leicht in siedendem Benzol oder Eisessig; in Alkohol löst sie sich schon in der Kälte. Aus Benzin feine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 151°.

0,0724 g Subst.: 8,4 ccm N (19°, 759 mm).

$C_9H_8O_5N_3Br$ Ber. N 13,21 Gef. N 13,44.

Das *Äthylurethan* wird durch Verkochen des Azids mit Alkohol erhalten. Schmelzp. 122°.

Digitized by Google

0,1128 g Subst.: 11,2 ccm N (17°, 759 mm). — 0,1030 g Subst.: 0,0552 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_6N_3Br$	Ber.	N 12,07	Br 22,99
	Gef.	„ 11,92	„ 22,81.

Dinitro-2,4-methyl-3-brombenzol (VI).

2,5 g Amin werden mit 10 ccm einer 25-proc. alkoholischen Äthylnitritlösung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Unter lebhafter Reaktion, die nach einigen Minuten einsetzt, geht das Amin in Lösung. Von kleinen Mengen ungelöster Substanz[1]) wird getrennt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasserdampf destilliert. Das Reaktionsprodukt geht innerhalb etwa zweier Stunden über. Man löst aus Alkohol um. Feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 86°. Ausbeute etwa 1,2 g.

0,1048 g Subst.: 0,1204 g CO_2, 0,0198 g H_2O. — 0,1070 g Subst.: 10,4 ccm N (20°, 748 mm). — 0,0968 g Subst,: 0,0702 g AgBr.

$C_7H_5O_4N_2Br$	Ber.	C 32,14	H 1,91	N 10,72	Br 30,65
	Gef.	„ 32,06	„ 2,16	„ 10,89	„ 30,86.

Beim Erhitzen des Dinitro-bromtoluols mit Anilin in benzolischer oder alkoholischer Lösung — mit oder ohne Natriumacetat — bleibt der Stoff unverändert; auch beim Aufkochen mit Anilin erhält man das Ausgangsmaterial zurück.

II. Derivate des Dinitro-2,4-chlorbenzols.

Chlor-2-methyl-4-dinitro-3,5-benzoylchlorid.

Wir erhielten die Dinitrosäure[2]) aus der entsprechenden Chlortoluylsäure analog der Bromverbindung (vgl. S. 40). Auch die Überführung in das Säurechlorid läßt sich nach der für die Bromverbindung gegebenen Vorschrift bewerkstelligen. Schmelzp. 106°, umkrystallisieren aus Benzin.

0,0852 g Subst.: 0,0864 g AgCl.

$C_8H_4O_5N_2Cl_2$	Ber.	Cl 25,18	Gef. Cl 25,08.

Chlor-2-methyl-4-dinitro-3,5-benzoylazid.

Das Azid wird wie das der Bromreihe bereitet. Es läßt sich ebenfalls aus Benzol–Benzin umkrystallisieren. Schmelzp. 97° unter

[1]) Verarbeitet man das bei der oben beschriebenen Darstellung erhaltene rohe Amin, so bleibt stets ein kleiner Rückstand, in dem vermutlich etwas Harnstoffderivat vorliegt.

[2]) Claus u. Kunath, J. pr. II, 39, 496 (1889).

Digitized by Google

stürmischer Zersetzung. Zur Weiterverarbeitung ist das Rohprodukt genügend rein.

0,0770 g Subst.: 16,2 ccm N (20°, 755 mm).

$C_8H_4O_5N_5Cl$ Ber. N 24,51 Gef. N 24,35.

Chlor-2-methyl-4-dinitro-3,5-anilin (VIII).

Bereitung wie für die entsprechende Bromverbindung angegeben, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich. Aus Alkohol feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 173°.

0,1820 g Subst.: 28,4 ccm N (18°, 747 mm).

$C_7H_5O_4N_3Cl$ Ber. N 18,14 Gef. N 17,99.

Der Stoff wird durch kochendes Anilin nicht verändert. Die *Acetylverbindung*, mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bereitet, krystallisiert aus Benzol in weißen Stäbchen vom Schmelzp. 154°. Löslich auch in Alkohol.

0,0802 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 765 mm).

$C_9H_8O_5N_3Cl$ Ber. N 15,35 Gef. N 15,16.

Dinitro-2,4-methyl-3-chlorbenzol (VI).

Bereitung wie für die Bromverbindung beschrieben. Aus Alkohol blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 77°; in Benzol sind sie leicht löslich.

0,1360 g Subst.: 0,1912 g CO_2, 0,0360 g H_2O. — 0,1420 g Subst.: 15,8 ccm N (21°, 753 mm). — 0,0890 g Subst.: 0,0604 g AgCl.

$C_7H_3O_4N_2Cl$	Ber.	C 38,79	H 2,31	N 12,93	Cl 16,39
	Gef.	„ 38,38	„ 2,74	„ 13,10	„ 16,79.

Gegenüber Anilin bleibt der Stoff selbst beim Aufkochen unverändert.

III. Hydrierung des Oxy-1-chlor-2-indons-3 (X).

Das Oxy-1-chlor-2-indon-3 erhält man nach Roser und Haselhoff[1]) aus dem Dichlorindon durch 24 stündige Einwirkung verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die alkoholische Lösung des Dichlorids mit etwa 2 n-wäßriger Natronlauge wenige Minuten kocht. Schmelzp. 113°.

0,9 g (1:200 Mol) der Oxyverbindung werden in Äther gelöst und nach Zusatz von 0,5 g gepulverten wasserfreien Natriumacetats bei Anwesenheit von Palladium auf Bariumsulfat hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff wird in etwa 2 Stunden aufgenommen. Beim Abdunsten der

[1]) A. **247**, 149 (1888).

Digitized by Google

filtrierten Reaktionslösung hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Produkt; es krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 131°. Mit Indandion-1,3 [1]) gibt es keine Schmelzpunktsdepression. Die aus beiden Präparaten bereiteten Benzalverbindungen [2]) sind gleichfalls identisch (Schmelzp. 151°).

Vergleichende Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Additionsprodukt aus Dinitro-2,4-chlorbenzol und α-Naphtylamin.

Stunden	0,6910 g ($^2/_{1000}$ Mol) und 5 ccm Alkohol		1,3820 g ($^1/_{1000}$ Mol) und 5 ccm Alkohol	
	Gef. AgCl	Umsatz in Proc.	Gef. AgCl	Umsatz in Proc.
2	0,0426	14,9	—	—
4	0,0648	22,6	0,1686	29,4
6	0,0853	29,8	0,2060	35,9
8	0,1007	34,7	0,2380	41,3
10	0,1096	38,2	—	—
12	0,1195	41,7	0,2686	46,8
24	0,1434	50,0	—	—

Min.	Dinitrochlorbenzol: 0,10125 g in 5 ccm Alkohol, dazu 5 ccm Anilinlösung [3])				Dinitrobrombenzol: 0,1235 g in 5 ccm Alkohol, dazu 5 ccm Anilinlösung [3])	
	Gef. AgCl			k	Gef. AgBr	k
	I	II	Mittel			
2,5	—	—	—	—	0,0512	0,315
5	0,0414	0,0430	0,0422	0,178	0,0726	0,297
7,5	0,0540	—	0,0540	0,187	—	—
10	0,0590	0,0598	0,0594	0,177	0,0844	0,229
15	0,0672	—	0,0672	0,185	—	—

[1]) B. 30, 385 (1897). [2]) A. 252, 75 (1889).

[3]) Für alle Versuche wurde die gleiche Anilinlösung benutzt; sie wurde durch Mischung von 46,5 g frisch destilliertem Anilin mit 100 ccm Alkohol bereitet.

Digitized by Google

Methylderivate des Dinitrochlorbenzols: 0,1083 g in 5 ccm Alkohol, dazu 5 ccm Anilinlösung.[1])

Minuten	Methyl-5-derivat					Methyl-6-derivat				
	Gef. AgCl				k	Gef. AgBr				k
	I	II	III	Mittel		I	II	III	Mittel	
5	0,0186	0,0176	—	0,0181	0,058	0,0042	—	—	0,0042	0,012
10	0,0276	0,0312	0,0282	0,0290	0,052	0,0084	0,0080	0,0086	0,0083	0,012
15	0,0390	—	—	0,0390	0,052	0,0114	—	—	0,0114	0,012
30	0,0532	0,0544	—	0,0538	0,046	0,0188	0,0198	—	0,0193	0,010
60	0,0712	0,0694	—	0,0696	0,059	0,0352	0,0328	—	0,0340	0,011

Methylderivate des Dinitrobrombenzols: 0,1305 g in 5 ccm Alkohol, dazu 5 ccm Anilinlösung.[1])

Minuten	Methyl-5-derivat				Methyl-6-derivat			
	Gef. AgBr			k	Gef. AgBr			k
	I	II	Mittel		I	II	Mittel	
10	0,0510	—	0,0510	0,078	—	—	—	—
15	0,0636	0,0624	0,0630	0,074	0,0282	0,0276	0,0279	0,023
20	0,0744	—	0,0744	0,079	0,0318	—	0,0318	0,021
30	0,0848	—	0,0848	0,078	0,0410	—	0,0410	0,019
60	—	—	—	—	0,0620	0,0616	0,0618	0,018
120	—	—	—	—	0,0834	—	0,0834	0,018

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 44.

Digitized by Google

Name	Formel *)	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t
1. Dinitro-2,4-methyl-5-chlorbenzol . .	$C_7H_5(NO_2)_2Cl$	216,52	99,2	1,4054	1,55341
2. Dinitro-2,4-methyl-6-chlorbenzol . .	„	216,52	100,8	1,3999	1,54762
3. Dinitro-2,4-methyl-3-chlorbenzol . .	„	216,52	98,9	1,3896	1,53398
4. Dinitro-2,4-chlorbenzol	$C_6H_3(NO_2)_2Cl$	202,50	99,4	1,4717	1,55819

*) Für die NO_2-Gruppen wurden die durch v. Auwers

Über Umwandlungsprodukte des Anthranols und Oxythionaphtens;

von *F. Krollpfeiffer.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 5. März 1928.)

Eine frühere Mitteilung[1]) behandelte die anomale Spaltung der *10-Methoxy-anthryl-9-ketimide* unter Verseifung der Methoxygruppe in Anthron und die dem Acylrest entsprechende Säure. Hiernach ist die unter dem Einfluß von Säure eintretende anomale Spaltung dieser Ketimide bedingt durch die leichte Abspaltbarkeit des Acylrestes der entstehenden Ketone. Bei weiterer Verfolgung dieser Untersuchungen zeigte sich, daß die Natur des abgespalteten Acylrestes keine ausschlaggebende Bedeutung für seine leichte Abspaltbarkeit besitzt. Wohl aber kommt der Natur des angewandten Nitrils für die Darstellung der *10-Methoxyanthryl-9-ketimide* insofern eine gewisse Bedeutung zu, als z. B. von den Nitrilen der aromatischen Reihe solche mit negativen Substituenten besser reagieren. Von den Tolu-

[1]) B. 56, 2360 (1923).

Digitized by Google

Beobachtungsmaterial.

n_β^t	M_α		M_β		$M_\beta - M_\alpha$		E
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	$M_\beta - M_\alpha$
1,58002	46,53	49,33	47,67	51,27	1,14	1,94	0,80
1,57342	46,53	49,10	47,67	51,00	1,14	1,90	0,76
1,55660	46,53	48,43	47,67	50,13	1,14	1,70	0,56
1,58586	41,94	44,37	43,00	46,17	1,06	1,80	0,74

[B. 57, 457 (1924)] errechneten Refraktionswerte benutzt.

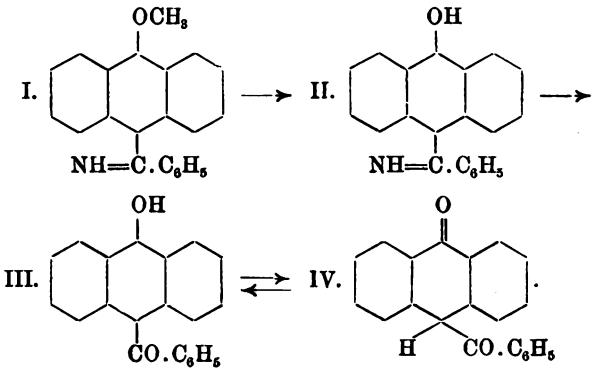
nitrilen reagierte das o-Derivat überhaupt nicht, die m- und p-Verbindungen lieferten nur in geringer Ausbeute die entsprechenden Ketimide. Im Gegensatz zu den erfolglos verlaufenden Versuchen mit p-Methoxybenzonitril führte die Anwendung des *p-Chlorbenzonitrils* zu guten Ausbeuten.

Bei systematischen Versuchen über die Spaltung des *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-ketimids* fand man schließlich in der Einwirkung von kalter konz. Schwefelsäure das Mittel, die Verseifung der Iminogruppe ohne gleichzeitige Abspaltung des Acylrestes zu bewirken. Hierbei entstand nicht das *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-keton*, sondern unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxygruppe das *10-Oxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-keton* (*p-Chlorbenzoyl-anthranol*), das bei Versuchen es umzukrystallieren z. T. in das *p-Chlorbenzoylanthron* überging. Nach diesem Befund untersuchte man den näheren Verlauf der Spaltung der *10-Methoxy-9-anthryl-aryl-ketimide* unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure eingehend am *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* (I).

In konz. Schwefelsäure löst sich das *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* zunächst unter Bildung seines schwefelsauren Salzes. Beim Stehen dieser Lösung erfolgt unter Verseifung der Methoxygruppe Umwandlung in das *10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* (II), dessen schwefelsaures Salz beim Aufgießen auf Eis als roter Niederschlag ausfällt. Dieses

Digitized by Google

geht aber schon bei Isolierungsversuchen teilweise, bei längerem Stehen vollständig unter Verseifung der Iminogruppe in das *10-Oxy-9-anthryl-phenyl-keton* (Benzoylanthranol) (III) über. Beim Auswaschen mit Wasser hydrolysiert das Sulfat unter Bildung des dunkelrotbraunen freien Ketimids (II), das aber ebenfalls wegen seiner leichten Ver-



seifbarkeit zum Keton nicht rein erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch des möglichst schnell isolierten schwefelsauren Salzes von II mit wasserfreiem Natriumacetat gelang aber die Herstellung der reinen Diacetylverbindung von II. Reines *Benzoylanthranol* erhält man durch Ausfällen aus seiner blutroten alkalischen Lösung als schwefelgelben Niederschlag. Es ist im Gegensatz zum Anthranol[1]), das sehr leicht in Anthron übergeht, recht beständig. Umkrystallisieren führt stets zu einem Gemisch der beiden Desmotropen *Benzoylanthranol* (III) und *Benzoylanthron* (IV). Nach Behandeln mit kaltem, wäßrigem Alkali hinterbleibt das *Benzoylanthron*, das sich durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigen läßt, während bei Verwendung von Eisessig oder Alkohol auch stets die Enolform ausgeschieden wird. Die Enolform konnte durch Darstellung ihrer Acetylverbindung und ihres Methyläthers weiter charakterisiert werden. *10-Methoxy-9-anthryl-aryl-ketone* sind also, da man sie nicht wie die *10-Methoxy-*

[1]) K. H. Meyer. A. 379, 40 1911).

Digitized by Google

anthryl-alkyl-ketone[1]) durch direkte Verseifung der entsprechenden Ketimide erhalten kann, auf diesem Wege zugänglich.

Unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien spalten *Benzoylanthranol* und *Benzoylanthron* beim Erwärmen den Acylrest ab. Während *10-Methoxy-9-anthryl-aryl-ketimide* bekanntlich nur durch Säuren gespalten werden, gegen Alkalien aber beständig sind, tritt die Abspaltung des Acylrestes beim *Benzoylanthranol* und *Benzoylanthron* sowohl beim Erwärmen mit Säuren wie auch mit Alkalien ein. Aus diesem Grunde bilden sich in der alkalischen Lösung des *Benzoylanthranols* in der Wärme — nicht in der Kälte — unter Einwirkung des Luftsauerstoffs schnell die Oxydationsprodukte des sehr leicht oxydablen Anthranols.

Benzoylanthron glaubte I. W. Cook[2]) aus Benzylidenanthrondibromid erhalten zu haben. Sein Produkt ist aber gegen Alkali und Säuren beständig und liefert, wie mir Herr Cook privatim mitteilte, bei der Oxydation mit Chromsäure kein Anthrachinon sondern eine Säure. In dieser Verbindung liegt also unter keinen Umständen *Benzoylanthron* vor. Die Aufklärung ihrer Konstitution geschah inzwischen verabredungsgemäß durch Herrn Cook[3]), der für sein Produkt eine durch Semipinakolinumlagerung bewirkte Erweiterung des zentralen Sechsringes zum Siebenring feststellen konnte.

Bei der Darstellung des *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimids*[4]) scheidet sich beim Zersetzen des Ansatzes mit Eis ein ziegelroter Niederschlag ab, dessen Farbe beim Auswaschen mit Wasser dunkler wird. Dieser Niederschlag besteht zur Hauptsache aus dem orangefarbenen salzsauren *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid*, dem rotes salzsaures *10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* und geringe Mengen der Molekülverbindung von salzsaurem *9-Methoxy-10-anthryl-phenyl-ketimid* und *Benzonitril* beigemengt sind. Ein Teil des gebildeten Methoxyketimids wird also bei der Darstellung zum Oxyketimid verseift, dessen salzsaures Salz beim Auswaschen sich durch die Bildung des infolge Hydrolyse entstehenden freien *10-Oxy-anthryl-phenyl-ketimids* dunkler färbt.

Mit Benzonitril bilden die salzsauren Salze der untersuchten *10-Methoxy-anthryl-aryl-ketimide* Molekülverbindungen, mit Tolunitril und p-Chlorbenzonitril nicht. Diese bestehen

---

[1]) B. 56, 2363 (1923). [2]) Journ. chem. Soc. 126, 2164 (1926).
[3]) Journ. chem. Soc. 128, 58 (1928). [4]) a. a. O.

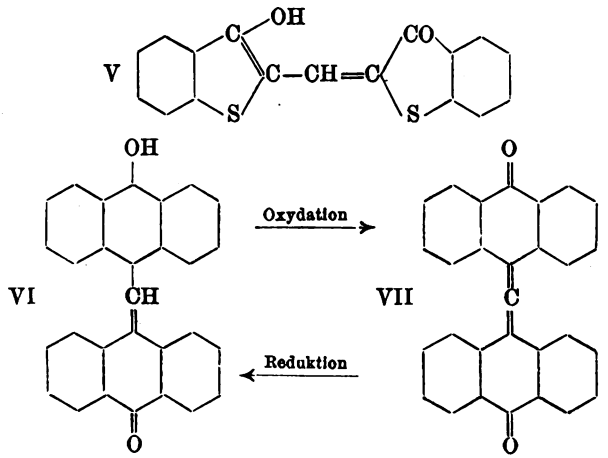
Digitized by Google

aus 1 Mol salzsaurem Ketimid und 1 Mol Benzonitril. Das salzsaure *10-Methoxy-9-anthryl-methyl-ketimid* bildet auch mit Benzonitril keine Molekülverbindung.

Zur Prüfung, ob auch im *10-Methoxy-9-anthracen-aldehyd* unter Einfluß von Säuren die Aldehydgruppe leicht in Form von Ameisensäure abgespalten wird, stellte man denselben nach der Gattermannschen Synthese her. Bei der Behandlung mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen erhielt man Anthron, Dianthron und Anthrachinon als Spaltprodukte, auch die durch Abspaltung der Aldehydgruppe gebildete Ameisensäure konnte nachgewiesen werden. Die Abspaltung von Aldehydgruppen unter dem Einfluß von Säuren haben bereits Hans Fischer[1]) bei Pyrrolaldehyden und Friedländer und Kielbasinski[2]) beim *3-Oxythionaphten-2-aldehyd* beobachtet.

Die im Anschluß hieran über die Verseifbarkeit[3]) des *Anthranolmethyläthers* durchgeführten Versuche zeigten, daß diese bereits durch 2 n-Salzsäure bewirkt wird, während längeres Kochen mit alkoholischem Alkali ohne Einfluß war.

Bei der Abspaltung der Aldehydgruppe aus dem *3-Oxythionaphten-2-aldehyd* unter dem Einfluß von verdünnter



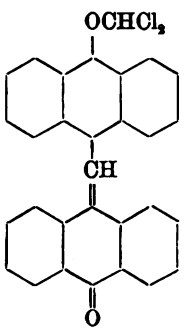
[1]) B. 56, 521 (1923). [2]) B. 44, 3098 (1911).

[3]) Vgl. auch E. de Barry Barnett, Journ. chem. Soc. 123, 2003 (1923) u. F. Krollpfeiffer, a. a. O.

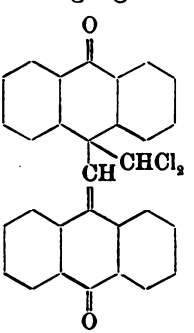
Digitized by Google

Säure bildet sich durch Kondensation von noch unverändertem Aldehyd mit dem intermediär entstehenden *3-Oxythionaphten* nach Friedländer und Kielbasinski[1]) das *3-Oxythionaphten-2-aldehyd-thioindogen* (V). Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf *3-Oxythionaphten.*[2]) Zu einem analog gebauten Produkt, dem *10-Oxy-anthryl-methylenanthron-2* (VI), führt nach Padova[3]) die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Anthron. Bei Nacharbeitung konnte die von Padova angenommene Formel bestätigt und eine als Nebenprodukt entstehende halogenhaltige Verbindung der empirischen Formel $C_{30}H_{18}O_2Cl_2$ isoliert werden. Da das gleiche Produkt in geringer Menge auch bei der Einwirkung von Chloroform auf die alkoholisch alkalische Lösung des Oxyanthrylmethylenanthrons entstand, kommen hierfür die Formeln VIII und IX in Betracht. Eine sichere Festlegung der Kon-

VIII



IX



stitution war bisher noch nicht möglich, da Reduktionsversuche zwecks Ersatz des Halogens durch Wasserstoff unbefriedigend verliefen. Unter keinen Umständen gelang die Darstellung des durch Methylierung mit Dimethylsulfat erhaltenen Methyläthers der Verbindung VI durch Kondensation von *10-Methoxy-9-anthracenaldehyd* und *Anthron*, während der analoge Aufbau für den Methyläther der Verbindung V gelang.

Bei mehrtägigem Behandeln mit siedendem Nitrobenzol

[1]) a. a. O. [2]) Friedländer u. Risse, B. 47, 1919 (1914).
[3]) A. ch. [8] 19, 409 (1910).

Digitized by Google

wird das *10-Oxy-anthryl-methylenanthron-9* (VI) zu Anthrachinon oxydiert. Bei kurzer Einwirkung entsteht neben wenig Anthrachinon ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Zwischenprodukt, in dem das Kohlenstoffskelett des Oxyanthryl-methylen-anthrons noch vorhanden ist, da es bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das Ausgangsmaterial zurückbildet. Daß bei der Oxydation das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe austritt, folgt aus der Beständigkeit der Acetylverbindung von VI selbst bei zweistündigem Kochen mit Nitrobenzol. Nach allem liegt in diesem Oxydationsprodukt ein *Di-anthronylidenmethan* (VII) vor.

Das *3-Oxythionaphten-2-aldehyd-thioindogen* (V) verändert sich bei der Behandlung mit siedendem Nitrobenzol ebenfalls, indem es in ein sehr schwer lösliches, in bronzeschillernden Blättchen krystallisierendes violettes Produkt übergeht, das aber zu V nicht in derselben Beziehung steht wie VII zu VI.[1]) Die Acetylverbindung von V wird nämlich durch siedendes Nitrobenzol ebenfalls in das violette Produkt umgewandelt. Der Grundkörper V erfährt die Umwandlung in siedendem Naphtalin bei Gegenwart einer Spur Säure und in siedendem α-Bromnaphtalin, kaum aber in Brombenzol, gar nicht in Chinolin. Die Aufklärung der Konstitution dieses Umwandlungsproduktes muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Wegen des analogen Verhaltens von *Anthranol* und *Oxythionaphten* bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali studierte man ebenfalls die Reaktionen des Oxythionaphtens mit wasserfreier Blausäure bzw. die seines Methyläthers mit Nitrilen. *3-Oxy-thionaphten-2-aldehyde* hat zuerst Friedländer[2]) durch alkalische Spaltung des *2-Indol-2'-thionaphten-indigos* gewonnen. Sie entstehen ferner bei der Spaltung von *3,3-Dibromthiochromanonen* bzw. *3-Bromthiochromonen* mit Äthylat[3]) und beanspruchen dadurch — ganz abgesehen von ihrer Bedeutung für Untersuchungen in der Reihe der Thio-indogenide — für die Konstitutionsermittlung der Thiochromanone ein gewisses Interesse.

[1]) Vgl. dazu Friedländer u. Risse, B. 47, 1921 (1914).
[2]) B. 44, 3099 (1911). [3]) B. 58, 1656 (1925).

Digitized by Google

Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung des *3-Oxythionaphtens* und Blausäure scheidet sich neben salzsaurem Formimidchlorid in reichlicher Menge das salzsaure *3-Oxy-thionaphten-2-aldimid* aus. Durch Umsetzung mit Ammoniak erhält man daraus freies Imid, das bei langsamem Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen zwischen 135—155°, bei schnellem Erhitzen nach vorherigem Schmelzen bei 145—150° in das rote *3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-thioindogen* übergeht. Erwärmen des salzsauren Aldimids mit Essigsäureanhydrid führt zu der gleichen Verbindung. Verreibt man jedoch vorher das salzsaure Aldimid mit wasserfreiem Natriumacetat, so erhält man bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ohne Schwierigkeit die Acetylverbindung des *3-Oxy-thionaphten-2-aldimids.* Durch Kochen der wäßrigen Lösung des salzsauren Aldimids entsteht neben einer geringen Menge von V, die beim Zusatz überschüssiger Salzsäure beträchtlich zunimmt, der *3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd.* Beim Erwärmen des salzsauren Aldimids mit konz. Salzsäure entsteht lediglich das Kondensationsprodukt. Der *3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd* ist nur über das *3-Methoxy-thionaphten* durch Einwirkung von Cyanwasserstoff in Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff zugänglich. Während die Methylierung des *3-Oxy-thionaphten-2-aldehyds* mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung nicht durchführbar ist, entsteht bei Methylierungsversuchen mit Jodmethyl im Bombenrohr der orangefarbene Methyläther des *3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-thioindogens.* Als Vergleichspräparat gewann man ihn sowohl durch direkte Methylierung von V mit Jodmethyl im Bombenrohr, als auch durch Synthese aus dem *3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd* und *3-Oxy-thionaphten.*

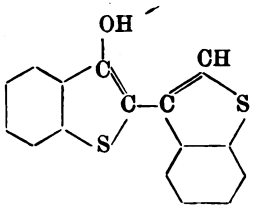
Bei Versuchen über die Einwirkung von *Benzonitril* auf *3-Oxy-thionaphten* ließ sich aus den erhaltenen pechartigen Reaktionsprodukten durch Behandeln mit Natronlauge ein in Natronlauge schwer lösliches, gut krystallisierendes, farbloses Natriumsalz gewinnen, das beim Ansäuern in eine farblose, gut charakterisierte, alkalilösliche Verbindung überging. Das so erhaltene Produkt war aber absolut nicht identisch mit dem von Smiles und Gross[1]) durch Kondensation

[1]) Soc. 107, 1381 (1915).

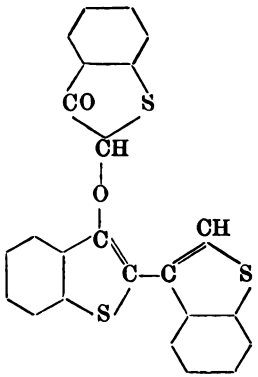
Digitized by Google

von *Thio-salicylsäure* und *Benzoylaceton* dargestellten *3-Oxy-2-benzoyl-thionaphten*. Da man die gleiche Substanz auch bei Anwendung von Acetonitril erhielt, konnte es sich nur um ein Kondensationsprodukt des Oxythionaphtens selbst handeln. Tatsächlich entstand es dann auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Oxythionaphten unter den verschiedensten Bedingungen. Bei Behandeln mit Dimethylsulfat bildet die alkalische Lösung einen Monomethyläther. Dem Verhalten, der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach handelt es sich um ein durch Wasseraustritt aus 2 Molekülen Oxythionaphten entstandenes Kondensationsprodukt der Formel XI.

X



XI



Dieses *3-Oxy-2,3'-dithionaphten* (X) hat, wie man erst später fand, bereits Bartholomäus[1]) durch Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoff auf Lösungen des Oxythionaphtens in Eisessig erhalten und beschrieben.

Ein trimolekulares Kondensationsprodukt des Oxythionaphtens von der Formel XI entstand, als versehentlich bei einem Bromierungsversuch statt 1 Mol nur $^1/_8$ Mol Brom auf 1 Mol Oxythionaphten zur Anwendung kam. In erster Phase bildet sich unter diesen Umständen $^1/_8$ Mol *2-Brom-3-oxythionaphten*. Der hierbei entstehende Bromwasserstoff wirkt auf die restlichen $^7/_8$ Mol *Oxy-thionaphten* kondensierend unter Bildung von *3-Oxy-2,3'-dithionaphten*, das mit dem in erster Phase gebildeten Brom-oxy-thionaphten unter Austritt von Bromwasserstoff das trimolekulare Kondensationsprodukt bildet. In Übereinstimmung mit Formel XI bildete es sich beim Zusammenbringen von *2-Brom-3-oxythionaphten* und *3-Oxy-2,3'-dithionaphten* in molekularen Verhältnissen, während es bei Anwendung des *3-Methoxy-2,3'-dithionaphtens* unter den gleichen Bedingungen nicht entstand.

Verhinderte bei Anwendung des *3-Oxythionaphtens* seine Neigung zur Eigenkondensation die Bildung von Ketimiden,

[1]) Dissertation Marburg 1911.

Digitized by Google

so bestand die Hoffnung nach Festlegung der Oxygruppe durch Verätherung zum Ziel zu gelangen. Im Gegensatz zum Anthranol-methyläther war aber auch der *3-Oxy-thionaphten-methyläther* in keiner Weise zur Ketimidbildung zu bringen.

Experimenteller Teil.

(Gemeinsam mit F. Branscheid, F. Thorn und K. Schneider.[1])

Die Darstellung der im folgenden beschriebenen Ketimide aus Anthranolmethyläther geschieht, wenn nichts Besonderes bemerkt, analog der für das *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* (I) gegebenen Vorschrift.[2]) Die Molekülverbindungen mit Benzonitril gewinnt man durch Lösen der Ketimide in wenig gekühltem, mit etwas konz. Salzsäure versetztem Alkohol. Nach Zusatz einiger Tropfen Benzonitril scheiden sie sich beim vorsichtigen Versetzen mit verdünnter Salzsäure ab.

Molekülverbindung des 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimids (I). Beim vorsichtigen Umkrystallisieren aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure große rote Nadeln.

0,1490 g Subst.: 8,1 ccm N (18°, 745 mm über Wasser). — 0,1705 g Subst.: 3,75 ccm $^n/_{10}$-Ag NO_3 (nach Baubigny).

$[C_{22}H_{17}ON.HCl].C_6H_5CN$	Ber.	N 6,22	Cl 7,87
	Gef.	„ 6,13	„ 7,80.

Bei der Destillation mit Wasserdampf geht Benzonitril über. Rückstand durch Hydrolyse gebildetes *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid.* Molekülverbindungen mit *Acetonitril, Benzylcyanid, p-Tolunitril* konnten nicht erhalten werden. Das *10-Methoxy-9-anthryl-methylketimid* bildet auch mit *Benzonitril* keine Molekülverbindung.

Die durch Erwärmen des *10-Methoxy-anthryl-phenyl-ketimids* mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung bildet nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 204 bis 205°.

0,1314 g Subst.: 0,3928 g CO_2, 0,0659 g H_2O. — 0,1545 g Subst.: 5,2 ccm N (18°, 756 mm über Wasser).

$C_{24}H_{19}O_2N$	Ber.	C 81,60	H 5,42	N 3,97
	Gef.	„ 81,53	„ 5,61	„ 3,94.

Auch die Acetylverbindung des Ketimids wird durch Salzsäure leicht unter Bildung von Anthron und Benzoesäure gespalten. Die

[1]) Dissertationen Marburg 1923, 1924, 1927.
[2]) B. 56, 2363 (1923).

Digitized by Google

Benzoylverbindung erhält man durch Benzoylieren in Pyridin. Blaßgelbe Blättchen vom Schmelzp. 206—207°.

10-Methoxy-9-anthryl-p-tolyl-ketimid. Aus Alkohol grüngelbe Krystalle vom Schmelzp. 150°. 6 g Rohprodukt aus 12 g Anthranolmethyläther.

0,1068 g Subst.: 4,1 ccm N (16°, 745 mm über Wasser).

$C_{22}H_{19}ON$ Ber. N 4,31 Gef. N 4,36.

Salzsaures Salz, gelbrote Nadeln.[1]) Mit Benzonitril wird eine in schön roten Krystallen krystallisierende Molekülverbindung gebildet, nicht mit p-Tolunitril. Acetylverbindung schwach gelbes krystallines Pulver vom Schmelzp. 147°.

Die wäßrige Suspension des salzsauren *10-Methoxy-9-anthryl-p-tolyl-ketimids* wird beim Kochen lediglich unter Bildung des freien Ketimids hydrolytisch gespalten, *p-Tolylsäure* und *Anthron* entstehen noch nicht. Quantitative Zerlegung in *Anthron* und *p-Tolylsäure* erfolgt beim Erhitzen mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure.

10-Methoxy-9-anthryl-m-tolyl-ketimid. Das *dianthron-* und *anthrachinon*haltige Rohprodukt wird zur Reinigung in wenig Alkohol unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure gelöst und nach Abfiltrieren vom Unlöslichen das salzsaure Ketimid durch Zusatz verdünnter Salzsäure gefällt. Nach Zerlegen mit Natronlauge erhält man so aus 5 g Anthranolmethyläther 2 g *10-Methoxy-9-anthryl-m-tolyl-ketimid*, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in derben gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 127° erhalten wird.

0,0969 g Subst.: 3,8 ccm N (18°, 740 mm über Wasser).

$C_{22}H_{19}ON$ Ber. N 4,3 Gef. N 4,4.

Bei Verwendung von *o-Tolunitril* und *p-Methoxybenzo-nitril* konnten keine Ketimide erhalten werden.

10-Methoxy-9-anthryl-benzyl-ketimid. Neigt beim Umkrystallisieren zur Zersetzung unter Bildung von Schmieren. Das noch feuchte Ketimid muß sofort aus Aceton unter Zusatz von Wasser in kleinen Portionen umkrystallisiert werden. Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 202 bis 203°.

0,0942 g Subst.: 3,8 ccm N (16°, 737 mm über Wasser).

$C_{22}H_{19}ON$ Ber. N 4,31 Gef. N 4,53.

Spaltung in *Anthron* und *Phenylessigsäure* findet beim Erwärmen mit konz. Salzsäure statt. Acetylverbindung aus Methylalkohol schwach grüngelbliche Nadeln, die von 199—200° schmelzen.

0,0990 g Subst.: 3,3 ccm N (17,5°, 750 mm über Wasser).

$C_{25}H_{21}O_2N$ Ber. N 3,82 Gef. N 3,79.

---

[1]) Alle zwecks Raumersparnis hier nicht wiedergegebenen Beleganalysen finden sich in der Dissertation F. Thorn, Marburg 1924.

Digitized by Google

10-Methoxy-9-anthryl-äthyl-ketimid. Wurde nur in Form seines salzsauren Salzes isoliert. Schwach gelbliche Blättchen.

0,0991 g Subst.: 4,2 ccm N (13°, 740 mm über Wasser). — 0,1328 g Subst.: 4,5 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{15}H_{13}ONCl$	Ber.	N 4,69	Cl	11,84
	Gef.	„ 4,85	„	12,02.

Durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid erhält man nach Umkrystallisieren aus Alkohol die Acetylverbindung in büschelförmig angeordneten, farblosen Krystallen von schwach bläulicher Fluorescenz. Schmelzp. 201—202°.

10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-ketimid. Aus 19 g Anthranolmethyläther erhält man 11 g reines Ketimid. Schwach grünliche Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 147—148°.

0,1037 g Subst.: 3,9 ccm N (18°, 742 mm über Wasser). — 0,1342 g Subst.: 3,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{22}H_{16}ONCl$	Ber.	N 4,06	Cl	10,26
	Gef.	„ 4,22	„	10,04.

Das salzsaure Salz bildet bichromatfarbige Krystalle. Mit p-Chlorbenzonitril bildet das salzsaure Salz keine Molekülverbindung, wohl aber mit Benzonitril. Aus ihrer Lösung fällt die Molekülverbindung bei Zusatz von verdünnter Salzsäure als Niederschlag von der Farbe des Chromsäureanhydrids. Nach Absaugen wird zur Entfernung anhaftenden Benzonitrils mit Benzol nachgewaschen und sodann im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet.

0,1037 g Subst.: 5,5 ccm N (18°, 747 mm über Wasser).

$C_{22}H_{17}ONCl_2 . C_6H_5CN$	Ber.	N 5,78	Gef.	N 5,99.

Acetylverbindung des *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-ketimids* erhält man nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in bei 176—177° schmelzenden schwach gelben Krystallen.

0,0930 g Subst.: 3,1 ccm N (19°, 749 mm über Wasser).

$C_{24}H_{18}O_2NCl$	Ber.	N 3,62	Gef.	N 3,78.

Spaltversuche mit 10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-ketimid.

Beim Kochen der wäßrigen Suspension des salzsauren Salzes entsteht durch Hydrolyse lediglich das freie Ketimid. Eine Lösung des freien Ketimids in Eisessig bleibt selbst bei längerem Kochen unverändert, wogegen beim Kochen einer Lösung des salzsauren Salzes in der vierfachen Menge Eisessig langsam Spaltung in *Anthron* und *p-Chlorbenzoesäure*

Digitized by Google

erfolgt. Bei einem Ansatz von 2,5 g salzsaurem Salz konnten nach siebenstündigem Kochen mit 10 ccm Eisessig nur etwa 0,1 g Anthron isoliert werden, die Hauptmenge des Ausgangsmaterials war unverändert. Eine Auflösung des *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenyl-ketimids* in der zehnfachen Menge konz. Salzsäure war nach sechsstündigem Kochen quantitativ in *Anthron* und *p-Chlorbenzoesäure* gespalten.

Ganz anders verliefen die Spaltungsversuche mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Beim vorsichtigen Eintragen von 2 g *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenylketimid* in die fünffache Menge gekühlter Schwefelsäure, schlägt die zunächst dunkelrote Farbe der Lösung über Nacht in Gelbrot um. Beim Aufgießen auf Eis fällt ein roter Niederschlag, der bei längerem Stehen gelb wird. Die gleiche Umwandlung erreicht man schneller, wenn man den sofort abgesaugten roten Niederschlag in alkoholischer Suspension unter Zusatz von verdünnter Salzsäure vorsichtig erwärmt. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig von 206—208°. Büschelförmig angeordnete Nadeln von schwach bräunlich gelber Farbe. Aus benzolischer Lösung, durch Zusatz von Ligroin gefällt, farblos. Die Verbindung ist unlöslich in kalter wäßriger Natronlauge, geht aber beim Erwärmen hiermit wie auch durch Anspritzen mit Alkohol mit blaustichig roter Farbe in Lösung. Sie ist frei von Stickstoff, enthält aber noch Chlor. Dem ganzen Verhalten nach liegt in ihr das *p-Chlorbenzoylanthron* vor.

0,1344 g Subst.: 0,3731 g CO_2, 0,0475 g H_2O. — 0,1206 g Subst.: 3,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{21}H_{13}O_2Cl$	Ber.	C 75,78	H 3,94	Cl 10,66
	Gef.	„ 75,71	„ 3,95	„ 10,58.

Beim Ansäuern der tiefblauroten alkoholisch-alkalischen Lösung des *p-Chlorbenzoyl-anthrons* unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure fällt das *p-Chlorbenzoyl-anthranol* als schwefelgelber Niederschlag, der nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton in wäßriger Natronlauge auch in der Kälte spielend löslich ist.

Digitized by Google

Benzoylanthron und Benzoylanthranol.

Das mit der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure unter Kühlung vorsichtig verriebene *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* (I) bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der beim Aufgießen auf Eis sich ausscheidende rote Niederschlag ist das *schwefelsaure Salz des 10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimids* (II). Für die Analyse wurde das aus reinem Ausgangsmaterial erhaltene Produkt zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, zum Schluß vorsichtig mit wenig Wasser ausgewaschen und sodann im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,1442 g Subst.: 2,6 ccm N (15°, 756 mm über Wasser).

$C_{21}H_{15}ON.H_2SO_4$ Ber. N 3,6 Gef. N 2,1.

Der Fehlbetrag an Stickstoff erklärt sich durch die Unbeständigkeit des Imids. Beim Stehen in wäßriger Suspension wie auch beim Trocknen wird es zum entsprechenden Keton verseift. Das obige Produkt machte nach dem Trocknen keinen einheitlichen Eindruck mehr, weshalb man auch von einer Schwefelbestimmung absah.

Beim gründlichen Auswaschen des roten schwefelsauren Salzes mit Wasser tritt infolge Hydrolyse Dunkelbraunfärbung ein. Aber auch das so gewonnene Produkt hat, bis es analysenfertig vorliegt, durch Verseifung der Imidgruppe bereits Stickstoff verloren.

0,1288 g Subst.: 2,6 ccm N (13°, 756 mm über Wasser).

$C_{21}H_{15}ON$ Ber. N 4,7 Gef. N 2,4.

Beide Zwischenprodukte liefern mit wäßrigem Alkali eine orangefarbene Lösung, bei deren Methylierung mit Dimethylsulfat blaue Verbindungen von vorläufig noch unbekannter Konstitution entstehen.

Diacetylverbindung des 10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimids. Das beim Versetzen mit Eis gefällte rote schwefelsaure *10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* wird nach einmaligem Decken mit verd. Schwefelsäure scharf abgesaugt und kurze Zeit auf Ton abgepreßt. Nach gründlichem Verreiben mit der eineinhalbfachen Menge wasserfreiem Natriumacetat und Kochen des Gemisches mit Essigsäureanhydrid erhält man beim Zersetzen der wieder erkalteten Lösung mit Wasser die *Diacetylverbindung*. Schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 206—207° nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, unlöslich in wäßrigem Alkali.

3,67 mg Subst.: 0,113 ccm N (20°, 759 mm). — 4,29 mg Subst.: 0,131 ccm N (20°, 759 mm).

Digitized by Google

$C_{35}H_{19}O_3N$ Ber. N 3,68 Gef. N 3,58, 3,55.

Die Verseifung des *Ketimids* geschieht am besten durch etwa zweitägiges Stehenlassen des mit Eis zersetzten Ansatzes. Hierbei schlägt die Farbe des zunächst ausgeschiedenen roten Niederschlags in Gelb um. Der gelbe Niederschlag ist bis auf Spuren von beigemengtem Anthrachinon in wäßrigem Alkali löslich, besteht also zur Hauptsache aus *Benzoylanthranol*, dem noch geringe Mengen des entsprechenden Ketimids beigemengt sein können. Zur Reinigung krystallisiert man das zunächst auf Ton getrocknete Produkt aus Alkohol um. Bei langsamer Krystallisation scheidet eine solche Lösung ein Gemisch von gut ausgebildeten derben Krystallen aus, die schon mit bloßem Auge durch ihre verschiedene Farbe unterschieden werden können. Die nur schwach gelben, in wäßrigem Alkali unlöslichen Krystalle sind *Benzoylanthron* (IV), die orangeroten, in wäßrigem Alkali mit tiefroter Farbe löslichen *Benzoylanthranol* (III). Bei schnellem Auskrystallisieren scheidet sich ein orangefarbenes Pulver ab, das durch Behandeln mit kaltem wäßrigem Alkali in die beiden Desmotropen zerlegt werden kann. Bei einem Ansatz von 4 g *Imid* erhielt man auf diese Weise nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 2,6 g orangefarbenes Gemisch der beiden Desmotropen, das beim Behandeln mit kaltem wäßrigen Alkali 1,5 g Benzoylanthron lieferte.

Reines *Benzoylanthron* schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol von 155—157°. Ligroin fällt es aus seinen Lösungen in Benzol als weißes krystallines Pulver. Konzentrierte Lösungen in Benzol scheiden es beim langsamen Abkühlen in Form derber, schwach gelblicher Krystalle ab. In wäßrigem Alkali ist es in der Kälte unlöslich, erst beim Erwärmen oder Anspritzen mit Alkohol erfolgt mit tiefroter Farbe Lösung.

0,1666 g Subst.: 0,5146 g CO_2, 0,0750 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_2$	Ber. C 84,56	H 4,74
	Gef. „ 84,24	„ 5,04.

Schmilzt man reines *Benzoylanthron*, so kann man der

Digitized by Google

erkalteten Schmelze mit wäßrigem Alkali in der Kälte *Benzoylanthranol* entziehen.

Reines *Benzoylanthranol* erhält man als schwefelgelben Niederschlag durch Ausfällen der filtrierten alkoholisch-alkalischen Lösung von reinem *Benzoylanthron* unter Zusatz von Eis mit verd. Schwefelsäure. Restlos in kaltem wäßrigem Alkali mit blutroter Farbe löslich. Bei Versuchen, es umzukrystallisieren, schied sich stets ein Gemisch der beiden Desmotropen aus. Das gefällte *Benzoylanthranol* besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.[1]) Es sintert bei langsamem Erhitzen von etwa 125° an und ist bei 145° geschmolzen, bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei etwa 140°. Auf 140° erhitztes Benzoylanthranol ist nicht mehr restlos in Alkali löslich.

Methyläther des Benzoylanthranols: Das Produkt ist durch direkte Verseifung des *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimids* nicht zugänglich, wohl aber durch Methylierung der natron-alkalischen Lösung von frisch gefälltem *Benzoylanthranol* mit Dimethylsulfat. Für die Methylierung ist gelindes Erwärmen notwendig, zu starkes Erwärmen bewirkt Spaltung des Benzoylanthranols. Dem rohen Methyläther entzieht man das durch Spaltung und Oxydation entstandene beigemengte Anthrachinon durch Verküpen mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung. Aus Methylalkohol verfilzte, schwach grünliche Nadeln, die von 175—177° unter Zersetzung schmelzen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure vorübergehend kornblumenblau. Nach Kochen mit konz. Salzsäure läßt sich Anthron nachweisen.

Acetylverbindung des Benzoylanthranols. Entweder direktes Acetylieren von *Benzoylanthranol* mit Essigsäureanhydrid oder Acetylierung durch kurzes Kochen einer Lösung von *Benzoylanthron* in Pyridin nach Zusatz von Essigsäureanhydrid. Das nach Versetzen des erkalteten Reaktionsgemisches mit Wasser sich in Form schwach gelblicher Nadeln ausscheidende Acetat schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol nach vorhergehendem Erweichen bei etwa 194°, konnte aber nicht in reinem Zustand isoliert werden.

---

[1]) Vgl. hierzu K. H. Meyer, Über *Phenylanthron* und *Phenylanthranol*, A. 396, 133 (1913).

Digitized by Google

Spaltungen von Benzoylanthranol und Benzoylanthron. 0,6 g *Benzoylanthranol* lieferten nach 4 stündigem Kochen mit konz. Salzsäure 0,35 g Anthron, 0,2 g Benzoesäure. In der gleichen Weise verlief ein Versuch mit *Benzoylanthron.*

Gegenüber Luftsauerstoff sind die kalten alkalischen Lösungen des *Benzoylanthranols* recht beständig, während sie in der Hitze äußerst empfindlich sind. Bei Untersuchung einer in einer Wasserstoffatmosphäre siedenden alkalischen Lösung des *Benzoylanthranols* zeigte sich, daß diese in kurzer Zeit in *Anthranol* und *Benzoesäure* gespalten wird, was äußerlich an dem Auftreten der starken Fluorescenz der alkalischen Anthranollösung in Erscheinung tritt. Die entstandene alkalische Anthranollösung ist natürlich äußerst oxydabel.

10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimid als Nebenprodukt bei der Darstellung des 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimids.[1]) Das bei der Darstellung des Methoxy-anthryl-phenyl-ketimids beim Zersetzen mit Eis erhaltene Zwischenprodukt ist je nach dem Grade des Auswaschens mehr oder weniger dunkelrot gefärbt. In dem Produkt liegt ein Gemisch der salzsauren Salze des Methoxy- und Oxy-ketimids vor, von denen das letztere ja bekanntlich beim Auswaschen infolge Hydrolyse seine Färbung von Rot nach Dunkelrotbraun verändert. Durch folgende Arbeitsweise läßt sich von vornherein die Hauptmenge des gebildeten Oxy-ketimids von Methoxyketimid trennen.

Das bei einem Ansatz von 9 g *Anthranolmethyläther*, 18 ccm *Benzonitril* und 9 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid am nächsten Morgen ausgeschiedene feste Produkt trennte man im Gegensatz zur früher beschriebenen Arbeitsweise vor der Zersetzung mit Eis von der dunkelroten benzolischen Lösung ab. Nach gründlichem Nachwaschen mit Benzol erhielt man beim Zersetzen dieses Produktes mit Eis und Salzsäure 9 g hellorangefarbenes *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid*, dem nur sehr geringe Mengen der Molekülverbindung mit Benzonitril und salzsaures *10-Oxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* beigemengt waren. Das benzolische Filtrat gab beim Zersetzen mit Eis und Salzsäure 1,5 g *dunkelrotes* Produkt, das beim Zersetzen mit Natronlauge nur 0,15 g anthrachinonhaltiges *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid* lieferte. Aus dem orangegefärbten Filtrat hiervon fiel beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein zunächst dunkelrotbrauner Niederschlag, dessen Farbe sich bei längerem Stehen aufhellte. Nach 1 tägigem Stehen erhielt man beim Absaugen 0,6 g eines gelbbraunen Körpers, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol 0,4 g eines Gemisches von *Benzoylanthranol*

[1]) B. 56, 2362 (1923).

Digitized by Google

und *Benzoylanthron* ausschied. Die 9 g des erstbeschriebenen orangefarbenen Produktes lieferten beim Zersetzen mit Natronlauge 6 g *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid.* Im roten Filtrat hiervon fiel beim Ansäuern noch 0,1 g Benzoylanthranol. Die Menge des neben dem salzsauren *10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimids* gebildeten Oxyketimids wechselt etwas mit der Beschaffenheit des verwendeten Aluminiumchlorids.

10-Methoxy-9-anthracen-aldehyd.

15 g in trocknem, thiophenfreiem Benzol gelöster Anthranolmethyläther werden unter Kühlung mit 20 g gepulvertem Aluminiumchlorid und 30 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Nach 1 stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung steigert man die Temperatur in 4—5 Stunden auf 35—40° und hält noch 1 Stunde bei dieser Temperatur. Beim Aufarbeiten nach Stehen über Nacht erhält man 15 g Aldehyd. Große, stark goldglänzende Nadeln vom Schmelzp. 165°.

0,1276 g Subst.: 0,3800 g CO_2, 0,0608 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$	Ber.	C 81,33	H 5,12
	Gef.	„ 81,22	„ 5,33.

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelbstichig rot. Oxydationsversuche lieferten direkt Anthrachinon. Beim Erhitzen des Aldehyds mit der 10 fachen Menge konz. Salzsäure ließen sich als Spaltprodukte *Anthron, Dianthron, Anthrachinon* und *Ameisensäure* nachweisen. Nach mehrstündigem Erhitzen einer Lösung in Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure erhielt man *Dianthron.*

Im Anschluß an diese Versuche erhitzte man 4 g *Anthranolmethyläther* in Eisessig unter Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure drei Stunden unter Rückfluß zum Sieden. Beim Erkalten schied sich fast quantitativ Anthron in langen Nadeln aus. 3 stündiges Erhitzen mit der 10 fachen Menge konz. Salzsäure bewirkt quantitative Verseifung des Anthranolmethyläthers. Beim Sieden mit 2 n-Salzsäure war das Produkt erst nach 14 Stunden stark anthronhaltig.

Phenylhydrazon des 10-Methoxy-9-anthracen-aldehyds: Aus Alkohol glänzende gelbe Blättchen vom Schmelzp. 138—139°.

0,1067 g Subst.: 8,2 ccm N (25°, 748 mm über Wasser).

$C_{22}H_{18}ON_2$	Ber.	N 8,6	Gef. N 8,39.

Digitized by Google

Oxim: Glänzende gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 142 bis 143°.

0,1526 g Subst.: 7,8 ccm N (25°, 753 mm über Wasser).

$C_{16}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,58 Gef. N 5,62.

10-Äthoxy-9-anthracen-aldehyd: Wegen Nebenreaktionen ist die Ausbeute hier wesentlich schlechter. Aus Alkohol grünstichig gelbe feine Nadeln vom Schmelzp. 93—94°.

0,1190 g Subst.: 0,3554 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$	Ber.	C 81,57	H 5,64
	Gef.	„ 81,45	„ 5,79.

10-Oxy-anthryl-methylen-anthron-9 (VI).

4 g Anthron werden in 100 ccm Alkohol unter Zusatz von 6,4 g Natriumhydroxyd unter Erwärmen in einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben gelöst. Zu der gelbbraunen Lösung läßt man nach und nach durch den Kühler 4,8 g Chloroform in der Weise hinzufließen, daß die dabei auftretende Reaktionswärme das Gemisch in gelindem Sieden erhält. Schon nach Zusatz der ersten Anteile Chloroform schlägt die Farbe in Tiefgrün um. Nach Zusatz des gesamten Chloroforms erhitzt man noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach dem Erkalten saugt man von dem abgeschiedenen Kochsalz ab. Das siedendheiße, tiefgrüne Filtrat wird mit Eisessig angesäuert, wobei die Farbe in Dunkelrot umschlägt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das *10-Oxy-anthryl-methylen-anthron-9* in Form dunkelroter Oktaeder aus. Nach Absaugen und Nachwaschen mit Eisessig ist das Produkt halogenfrei. Ausbeute 2,8 g.

Halogenhaltiges Nebenprodukt $C_{30}H_{18}O_2Cl_2$ *bei der Darstellung des 10-Oxyanthryl-methylen-anthrons* (VIII oder IX). Versetzt man das Filtrat von dem 10-Oxyanthryl-methylen-anthron-9 mit Wasser, so fällt ein gelber voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wird (etwa 1,4 g bei Verwendung von 4 g Anthron). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle erhält man schließlich eine geringe Menge blaßgrüner würfelförmiger Krystalle vom Schmelzp. 226—227°. Das Produkt ist unlöslich in wäßrigem wie alkoholischem Alkali, leicht löslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Methylalkohol und Petroläther.

0,0982 g Subst.: 0,2698 g CO_2, 0,0344 g H_2O. — 0,1860 g Subst.: 7,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

Digitized by Google

$C_{30}H_{18}O_2Cl_2$	Ber.	C 74,84	H 3,77	Cl 14,74
	Gef.	„ 74,93	„ 3,92	„ 14,68.

0,4404 g Subst.: 11,9, 13,3, 14,7 ccm Benzol. — Δ = 0,220, 0,196, 0,172 nach Landsberger-Beckmann.

K = 3200 für Volum.

$C_{30}H_{18}O_2Cl_2$ Ber. M 481 Gef. M 538, 541, 557.

Das gleiche Produkt entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf die alkoholisch-alkalische Lösung des reinen 10-Oxyanthrylmethylen-anthrons-9. 5 g mit Diäthylanilin ausgekochtes, chlorfreies 10-Oxy-anthrylmethylenanthron-9 werden unter Zusatz von 4 g Natriumhydroxyd in etwa 50 ccm Alkohol gelöst und in der für die Darstellung des 10-Oxyanthryl-methylen-anthrons-9 beschriebenen Weise mit 3 g Chloroform versetzt. Nach 2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird das unveränderte Ausgangsmaterial (2,5 g), dem halogenhaltiges Produkt beigemengt ist, durch Ansäuern mit Eisessig gefällt. Aus dem Filtrat hiervon fallen auf Zusatz von Wasser etwa 3 g orangefarbenes Produkt, aus dem nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle die oben beschriebene chlorhaltige Verbindung vom Schmelzp. 226—227° erhalten wird.

Methyläther des 10-Oxy-anthryl-methylen-anthrons-9.

2 g des Phenols werden in Natriumalkoholat gelöst. Zu der tiefblauen Lösung gibt man unter ständigem Schütteln und unter Erhaltung der alkalischen Reaktion in kleinen Anteilen so lange Dimethylsulfat, bis die blaue Farbe in Grün umgeschlagen ist. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und der gebildete Methyläther durch Ausziehen mit Wasser von beigemengtem methylschwefelsaurem Natrium befreit. Der getrocknete Äther schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei etwa 216°; Ausbeute 1,2 g. Das reine Produkt bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig ein mikrokrystallines orangefarbenes Pulver vom Schmelzpunkt 221—222° und ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1062 g Subst.: 0,3400 g CO_2, 0,0484 g H_2O.

$C_{30}H_{20}O_2$	Ber.	C 87,35	H 4,89
	Gef.	„ 87,32	„ 5,10.

Di-anthronyliden-methan (VII).

10 g des 10-Oxyanthryl-methylen-anthrons-9 werden mit der 5 fachen Menge Nitrobenzol etwa 20 Minuten zum Sieden

Digitized by Google

erhitzt. Die rote Farbe der Lösung schlägt hierbei allmählich in Dunkelbraun um. Beim Erkalten krystallisiert entweder in derben, federförmig angeordneten Krystallen oder in Octaedern von dunkelbraunem Aussehen das Oxydationsprodukt aus (5 g). Beim Zerreiben der Krystalle erhält man ein nur wenig dunkel gefärbtes Pulver, das man so lange auf dem Wasserbade mit alkalischer Hydrosulfitlösung behandelt, als noch die charakteristische Rotfärbung der Anthrachinonküpe auftritt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbade erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin unter Zusatz von etwas Tierkohle ein fast vollkommen farbloses krystallines Produkt vom Schmelzp. 360° (unkorr.).

Die Verbindung ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, nur schwer löslich in Pyridin, Chinolin und Diäthylanilin.

0,0972 g Subst.: 0,3136 g CO_2, 0,0364 g H_2O.

$C_{29}H_{16}O_2$	Ber.	C 87,86	H 4,07
	Gef.	„ 87,99	„ 4,19.

Durch vorsichtige Reduktion läßt sich das Oxydationsprodukt wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln.

Zu diesem Zwecke überschichtet man 0,2 g Oxydationsprodukt mit der 50fachen Menge Eisessig, versetzt mit etwas Zinkstaub und erhitzt vorsichtig zum Sieden. Sobald die Lösung eine gelbrote Farbe angenommen hat, filtriert man vom ungelösten Oxydationsprodukt und Zinkstaub ab. Aus dem Filtrat scheidet sich dann das gebildete 10-Oxyanthryl-methylen-anthron-9 in Form der charakteristischen dunkelroten Oktaeder vom Schmelzp. 360° ab. Unterbricht man die Reduktion nicht im richtigen Moment, so erhält man wenig charakteristische Reduktionsprodukte des 10-Oxyanthrylmethylen-anthrons-9, die vorläufig nicht weiter untersucht wurden. Bei längerem Kochen mit Nitrobenzol geht das Oxydationsprodukt vom Schmelzp. 360° in Anthrachinon über.

Die Acetylverbindung des 10-Oxyanthryl-methylen-anthrons-9 wird beim Kochen mit Nitrobenzol nicht oxydiert. 0,7 g der nach der

Digitized by Google

Vorschrift von Padova[1]) gewonnenen Acetylverbindung (Schmelzpunkt 205—206°, Padova 201—202°) waren nach zweistündigem Erhitzen mit 3,5 g Nitrobenzol unter Rückfluß unverändert.

Einwirkung von siedendem Nitrobenzol auf 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-thioindogen (V). Beim Erhitzen mit der 7—8fachen Menge Nitrobenzol unter Rückfluß erfolgt zunächst Auflösung mit gelbroter Farbe. Schon nach kurzem Kochen beginnt die Ausscheidung bronzefarbener Blättchen, nach 20 Minuten ist die Lösung violettrot gefärbt. Beim Absaugen hinterbleiben bei Anwendung von 2 g Ausgangsmaterial 0,4 g bronzeschillernder Blättchen, die in heißem Nitrobenzol mit violettroter Farbe schwer löslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot gegenüber dunkelbraun des Ausgangskörpers. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Bei 300° ist die Substanz noch nicht geschmolzen.

0,1159 g Subst.: 0,2970 g CO_2, 0,0311 g H_2O. — 0,0713 g Subst.: 0,1814 g CO_2, 0,0208 g H_2O. — 3,609 mg Subst.: 9,233 mg CO_2 1,125 mg H_2O. — 0,1039 g Subst.: 0,1588 g $BaSO_4$. — 0,1786 g Subst.: 0,2700 g $BaSO_4$.

Ausgangsmaterial	Ber. C 65,76	H 3,25	S 20,67
Gef.	C 69,89, 69,39, 69,76	H 3,00, 3,26, 3,49	S 20,99, 20,76.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit nicht durchführen. Bei Reduktionsversuchen mit Zinkstaub und Eisessig blieb das Produkt unverändert, ebenso bei längerem Kochen mit Nitrobenzol.

Acetylverbindung des 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-thioindogens. Wird bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in Form verfilzter gelber Nädelchen erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid schmilzt das Produkt bei 220° unter Dunkelfärbung.

0,1061 g Subst: 0,1430 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{12}O_3S_2$ Ber. S 18,21 Gef. S 18,51.

Während die *Acetylverbindung des 10-Oxyanthrylmethylen-anthrons-9* beim Kochen mit Nitrobenzol nicht verändert wird, entsteht beim Sieden der Lösung der eben beschriebenen Acetylverbindung in Nitrobenzol das oben beschriebene bronzeschillernde violette Produkt.

[1]) A. ch. 8, 19, 413 (1910).

Digitized by Google

3-Oxy-thionaphten-2-aldimid.

Schon nach $^1/_2$stündigem Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff durch die gut gekühlte Lösung von 5 g Oxythionaphten und 6 ccm wasserfreier Blausäure in 100 ccm absolutem Äther beginnt die Ausscheidung von salzsaurem Formimidchlorid und salzsaurem 3-Oxy-thionaphten-2-aldimid. Nach 5stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird nach dem Absaugen der schmutzig grüne Rückstand mit wenig Eis und Salzsäure zersetzt, wobei letzteres als schwer löslicher gelbbrauner Niederschlag zurückbleibt (5 g). Gelbe Nädelchen bei vorsichtigem Ausfällen der alkoholischen Lösung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure. Durch vorsichtigen Umsatz mit wäßrigem Ammoniak erhält man das freie Aldimid, das aus Benzol oder viel Wasser in grünstichig gelben, verfilzten Nädelchen krystallisiert. Beim langsamen Erhitzen erfolgt von 135—155° ohne vorheriges Schmelzen Übergang in das rote 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-thioindogen, beim schnellen Erhitzen unter vorübergehendem Zusammenschmelzen zwischen 145 und 150°. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das salzsaure Aldimid führt ebenfalls zu dem Kondensationsprodukt. Mischt man jedoch vor dem Erwärmen mit wasserfreiem Natriumacetat, so erhält man das am Stickstoff acetylierte *Aldimid.* Aus Alkohol citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 198°, die sich in wäßriger Natronlauge mit gelber Farbe lösen.

0,1050 g Subst.: 5,9 ccm N (12°, 754 mm über Wasser).
$C_{11}H_9O_2NS$ Ber. N 6,39 Gef. N 6,59.

3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd.

Entsteht beim Kochen der wäßrigen Lösung des salzsauren Aldimids. Jedoch wird stets nebenbei durch Kondensation etwas Oxy-thionaphten-2-aldehyd-thioindogen (V) gebildet. Bei genügender Menge Wasser wird hiervon einfach durch Filtration der heißen Lösung getrennt. Auf diese Weise erhält man bei Verwendung von 5 g 3-Oxy-thionaphten schließlich 3 g 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd und 0,35 g von V. Durch Erhöhung der Salzsäurekonzentration

Digitized by Google

bei der Zersetzung des Aldimids nimmt die Menge des entstehenden roten Kondensationsproduktes erheblich zu. Am besten verseift man das Aldimid durch Kochen mit 2 n-Natronlauge unter Rückfluß. Aus der filtrierten Lösung scheidet man nach dem Erkalten den *Aldehyd* durch Zusatz von Salzsäure ab. Die Eigenschaften des so erhaltenen Aldehyds stimmen mit denen des von Friedländer[1]) beschriebenen Präparates überein.

3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd.

Gleiche Mengen *3-Oxythionaphten-methyläther* und wasserfreie Blausäure werden in der achtfachen Menge absoluten Äthers unter Kühlung mit Kältemischung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Das beim Stehen über Nacht ausgeschiedene gelbe salzsaure *3-Methoxy-thionaphten-2-aldimid* wird mit absolutem Äther nachgewaschen, durch Eintragen in Eiswasser und anschließendes Erwärmen auf 50° zersetzt. Aus Methylalkohol farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 84—85°, die sich beim Liegen an der Luft rosa anfärben. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Siedet unzersetzt unter 14 mm Druck bei 185°.

0,1169 g Subst.: 0,1437 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_2S$ Ber. S 16,67 Gef. S 16,88.

Das *Phenylhydrazon* bildet beim Umkrystallisieren aus Alkohol Schüppchen vom Schmelzp. 117—118°.

0,0890 g Subst.: 8 ccm N (18°, 727 mm über Wasser).

$C_{16}H_{14}OSN_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,09.

Die Methylierung des Oxythionaphten-aldehyds mit Dimethylsulfat unter den üblichen Bedingungen gelingt nicht. Bei der Einwirkung von Jodmethyl im Bombenrohr entsteht *3-Methoxythionaphten-2-aldehyd-2'-thioindogen.* In der berechneten Menge Methylat gelöstes *3-Oxy-thionaphten* wird nach Zusatz der berechneten Menge Jodmethyl 10 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich aus der blauroten Lösung rote Krystalle ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig orangefarbene

[1]) B. 44, 3099 (1911).

Digitized by Google

Blättchen vom Schmelzp. 218—220° bilden. Beim Schmelzen erfolgt Zersetzung.

0,1174 g Subst.: 0,1709 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_2S_2$ Ber. S 19,75 Gef. S 19,99.

Die gleiche Substanz erhält man durch Methylierung von V mit Jodmethyl und auch durch Kondensation von *3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd* mit *3-Oxythionaphten*. Nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure zur alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen dieser beiden Stoffe fällt beim Erwärmen ein orangeroter Niederschlag, der aus Eisessig in verwachsenen orangefarbenen Nädelchen vom Schmelzp. 218 bis 220° krystallisiert.

3-Oxy-2,3'-dithionaphten (X).

In eine Auflösung von 15 g Oxy-thionaphten in 100 g Chloroform leitet man, zunächst unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur, trocknen Chlorwasserstoff ein. Nach einiger Zeit beobachtet man bei Verwendung trockner Materialien und bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit auf der Oberfläche Tropfen von konz. Salzsäure aus dem infolge der Kondensation des Oxythionaphtens abgespaltenen Wasser. Beim Einengen am nächsten Morgen scheidet sich das *3-Oxy-2,3'-dithionaphten* ab. Ausbeute nach Waschen mit Petroläther 12 g. Man kann auch durch Aufnehmen des Eindunstungsrückstandes mit Natronlauge über das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz vorreinigen. Aus Chloroform farblose, derbe Prismen vom Schmelzp. 132—133° [Bartholomäus[1]) 129,5—130°]. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tiefblau.

0,1256 g Subst.: 0,3131 g CO_2, 0,0399 g H_2O. — 0,0894 g Subst.: 0,1470 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}OS_2$ Ber. C 68,03 H 3,57 S 22,73
Gef. „ 67,99 „ 3,56 „ 22,58.

0,9530 g Subst.: v = 9,0, 9,8, 11,45, 12,9, 14,1 in Alkohol.
Δ = 0,529, 0,475, 0,413, 0,373, 0,346

nach Landsberger-Beckmann log Volumkonst. für Alkohol 14613.

$C_{16}H_{10}OS_2$ Ber. M. 282
Gef. „ 280, 287, 282, 277, 273.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Das Natriumsalz krystallisiert in fettglänzenden, schwach grünlichen Blättchen. Aus der wäßrig alkalischen Lösung fällt Ferricyankalium in der Kälte einen gelbbraunen voluminösen Niederschlag.

Das *3-Oxy-2,3'-dithionaphten* entsteht auch beim Kochen von Oxythionaphten mit konz. Salzsäure. Aus dem durch achtstündiges Kochen von 2,5 g Oxythionaphten mit konz. Salzsäure gebildeten Pech konnte durch Behandeln mit heißer wäßriger Natronlauge 0,8 g Kondensationsprodukt gewonnen werden.

3-Methoxy-2,3'-dithionaphten. Durch Methylierung der wäßrig-alkoholisch-alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat bei gelinder Wärme. Aus Alkohol farblose, federartige Krystalle vom Schmelzp. 96—97°.

0,1010 g Subst.: 0,1597 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}OS_3$ Ber. S 21,65 Gef. S 21,72.

3-Oxy-thionaphtenyl-2-äther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens (XI). 9 g in der vierfachen Menge trocknem Schwefelkohlenstoff gelöstes Oxythionaphten werden bei Zimmertemperatur mit 3 g Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom versetzt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung bleibt der Ansatz etwa $^1/_2$ Stunde stehen und wird sodann von einer geringen dunklen Ausscheidung abfiltriert. Beim Verdunsten des Filtrats hinterbleibt meist ein öliges Produkt, das beim Verreiben mit Methyl- oder Äthylalkohol fest wird. Aus Benzol auf Zusatz von Alkohol gelbe prismatische Nadeln vom Schmelzp. 198—199°. Unlöslich in Natronlauge, beständig beim Kochen mit konz. Salzsäure.

0,1203 g Subst.: 0,2964 g CO_2, 0,0355 g H_2O. — 0,1167 g Subst.: 0,1906 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{14}O_2S_3$	Ber.	C 66,98	H 3,26	S 22,33
	Gef.	„ 67,20	„ 3,30	„ 22,43.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

Subst.: 5,3 mg, Campher: 101,8 mg $\Delta = 4{,}25°$.

$C_{24}H_{14}O_2S_3$ Ber. M. 430 Gef. M. 490.

Acetylierungs- und Methylierungsversuche führten zu keinen eindeutigen Resultaten.

Aufbau von XII aus 2-Brom-3-oxythionaphten und 3-Oxy-2,3'-dithionaphten. Nach beendeter Bromwasserstoffentwicklung wird ein Ansatz von 3 g *Oxythionaphten* und 3 g *Brom* in der fünffachen Menge trocknem Schwefelkohlenstoff mit 5,6 g *3-Oxy-2,3'-dithionaphten* versetzt, wonach die Bromwasserstoffentwicklung sofort wieder einsetzt. Nach 20 Minuten wird der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und der Rückstand mit Alkohol verrieben. Aus Benzol auf Zusatz von Alkohol

Digitized by Google

gelbe Krystalle vom Schmelzp. 198°, die mit dem vorher beschriebenen Produkt identisch sind. Setzt man bei diesem Ansatz statt 5,6 g *3-Oxy-2,3'-dithionaphten* 5,8 g seines *Methyläthers* zu, so beginnt keine erneute Bromwasserstoffentwicklung und selbst nach längerem Erwärmen konnte aus dem Eindunstungsrückstand lediglich der Ausgangsstoff zurückgewonnen werden.

Zur Konstitution und Reaktionsweise mehrkerniger Polyoxy-chinone. Über Naphtazarin und Chinizarin;

von *Karl Zahn* und *Paul Ochwat.*

[Aus dem Zentral- und Alizarin-Laboratorium der J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Höchst a. M.].

(Eingelaufen am 8. März 1928.)

Vor mehr als 30 Jahren haben Zincke und Schmidt[1]) den Beweis erbracht, daß das Naphtazarin ein Dioxy-1,4-naphtochinon darstellt, seiner färberischen Eigenschaften wegen galt es bis vor kurzem unbestritten als Analogon des Alizarins. Dimroth und Ruck[2]) kamen durch die ausgezeichnete Boresterreaktion zu dem Schluß, daß sich die Hydroxyle in *para*-Stellung zueinander befinden, und die von uns durchgeführte Synthese aus Maleinsäureanhydrid und Hydrochinon hat diese Erkenntnis vollauf bestätigt: Naphtazarin ist 5,8-Dioxy-1,4-naphtochinon. Infolge seiner Doppelnatur als Chinon und Hydrochinon zugleich hat das Naphtazarin unser Interesse nach 2 Richtungen hin erweckt, es ist der Hydrierung und der Dehydrierung zugänglich.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht — wie bekannt — ein Hydro-naphtazarin, das ein Tetraacetylderivat liefert, demgemäß als Tetraoxy-naphtalin angesehen und als solches allgemein in der Literatur verzeichnet wird.

---

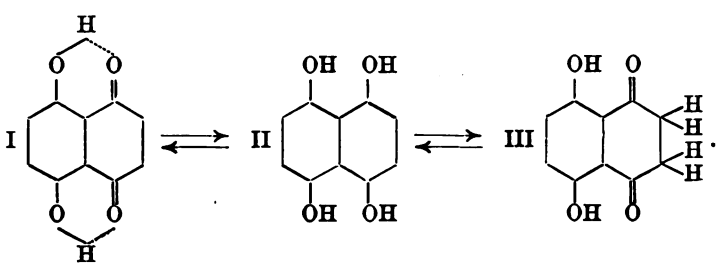
[1]) A. **286**, 27 (1895). [2]) A. **446**, 123 (1926).

Digitized by Google

Nach Wheeler und Edwards[1]) reagiert die Verbindung auch mit Ketonreagenzien und gilt daher als tautomer etwa wie Phloroglucin.

Die Verbindung ist — wie wir finden — in Wirklichkeit ein Diketon, nämlich *1,4-Dioxo-5,8-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin* (III). Diese Konstitution folgt aus der Synthese und den Eigenschaften. Bernsteinsäureanhydrid und Hydrochinon haben wir unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu Hydronaphtazarin kondensiert. Dasselbe ist gelb gefärbt und in Chloroform löslich. Gegen Oxydationsmittel ist es ziemlich widerstandsfähig; Eisenchlorid in Alkohol ist in der Kälte ohne Einwirkung und gibt erst beim Kochen allmählich Naphtazarin. Nur die verdünnt-alkalische Lösung ist luftempfindlich. Mit Essigsäureanhydrid haben wir ein Diacetylderivat dargestellt, das erst bei energischer Einwirkung in die Tetraacetylverbindung übergeht. Diese Eigenschaften lassen die Verbindung als das Ketonisomere eines bisher unbekannten Enols erscheinen; es ist uns gelungen, die Desmotropie zu realisieren.

Mit Zinkstaub oder Hydrosulfit unter milden Bedingungen erhielten wir aus Naphtazarin ein neues mit dem oben beschriebenen isomeres Hydroderivat. Dasselbe ist farblos, in Chloroform unlöslich und äußerst oxydabel gegenüber Halogen, Eisenchlorid und Luftsauerstoff. Es besteht kein Zweifel, daß hier das wahre Leuko-naphtazarin, das *1,4,5,8-Tetraoxy-naphtalin* (II) vorliegt. Die Verbindung ist als Enolform instabil, in der Wärme lagert sie sich in das beständige Ketonisomere um. Die Bildung des letzteren



[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 38, 387 (1916).

Digitized by Google

aus Naphtazarin nimmt also zweifellos immer ihren Weg über das Enol, und ebenso geht der Rückoxydation stets eine durch Alkali oder Säure katalytisch begünstigte Enolisierung voran.

Die beiden Hydronaphtazarine sind typische Desmotrope, die im festen Zustand getrennt beständig sind und sich wechselseitig ineinander überführen lassen.[1]) In Lösungen oder Schmelzen scheinen Gleichgewichte vorzuliegen. Wir haben das Ketonisomere mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid zu einem Tetraoxynaphtacen-chinon kondensiert, es reagiert dabei offenbar nicht das Keton, sondern nur das Enol.

Das Verhalten des Naphtazarins läßt sich durch Annahme der Konjugations- oder Innenkomplexformel I befriedigend deuten. Die Hydroxylwasserstoffatome schwingen mit ihren Valenzelektronen in dem Wirkungsbereich der Chinonsauerstoffatome, wodurch dem Molekül ein hoher Grad von Symmetrie und gewissermaßen der Charakter eines intramolekularen Chinhydrons verliehen wird. Daher die bedeutende Farbintensität, daher aber auch ein Verlust von freier Affinität am Chinonsauerstoff. Wasserstoff wird sich zwar vermöge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff hier addieren unter Bildung von Tetraoxynaphtalin, aber er behält Residualaffinität, an der molekularer Sauerstoff den Angriffspunkt findet, daher die große Neigung zur Autoxydation. Es leuchtet auch ein, daß ein geringer Anstoß genügt, die Haftintensität zu überwinden, der Wasserstoff löst sich vom Sauerstoff ab und wandert zum Kohlenstoff, es entsteht die energieärmere Form, das Keton.

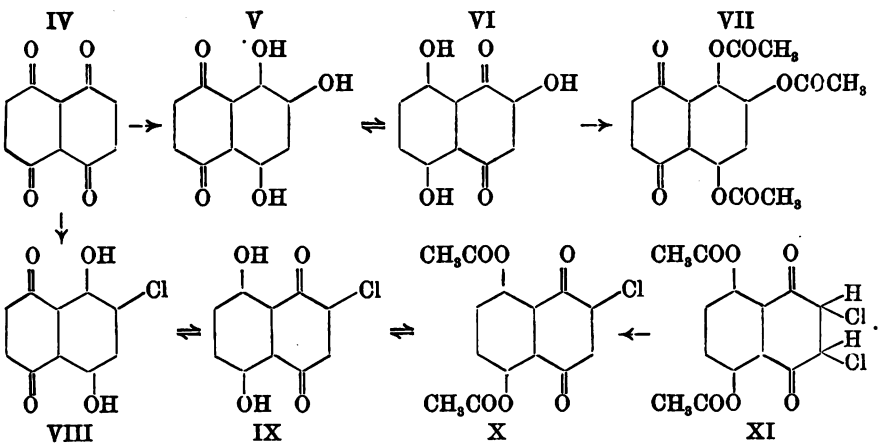
Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird Naphtazarin zu Oxalsäure abgebaut; mit Braunstein und Schwefelsäure wird Sauerstoff eingeführt unter Bildung von Naphtopurpurin; Eisenchlorid ist auf Naphtazarin ohne Einwirkung.

[1]) Auch die Hydro-juglone glauben wir als Dienol-Diketon-Isomere deuten zu müssen. Das beständige β-Hydro-juglon wäre dann als 1,4-Dioxo-8-oxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin zu formulieren. Vgl. Willstätter u. Wheeler, B. 47, 2797 (1914) und K. H. Meyer u. Sander, A. 420, 117 (1919).

Digitized by Google

Durch Dehydrierung mit Bleitetraacetat erhielten wir das *1,4,5,8-Naphto-dichinon* (IV) als kaum gefärbte, gut krystallisierte und recht reaktionsfähige Verbindung. Sie besitzt ein hohes Oxydationspotential und wird leicht in Naphtazarin rückverwandelt. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich durch Aufnahme von Wasser *Naphtopurpurin* (V), mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure dessen Triacetat. Man muß daher annehmen, daß auch die Oxydation des Naphtazarins mit Mangandioxyd über die Zwischenstufe des Dichinons verläuft.

Jod- und Bromwasserstoff wirken auf Naphtodichinon reduzierend, Chlorwasserstoff führt in glatter Reaktion zu *Monochlor-naphtazarin.*



Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Chinone gilt im Sinne der Thieleschen Theorie mit Recht als 1,4-Addition, so daß sich für Chlor-naphtazarin ohne weiteres Formel VIII ergeben würde. Nun entsteht aber das gleiche Chlor-naphtazarin auch aus Naphtazarin-dichlorid durch Abspaltung von Chlorwasserstoff, woraus auf Formel IX zu schließen wäre. Bei einer der beiden Bildungsweisen muß eine Isomerisierung stattgefunden haben.

Das aus Chlor-naphtazarin dargestellte *Diacetat* muß der Konstitution X entsprechen, denn wir konnten es auch auf anderem eindeutigen Wege gewinnen. Durch Addition

Digitized by Google

von Chlor an Diacetyl-naphtazarin oder durch Acetylieren von Naphtazarin-dichlorid entsteht das farblose *Diacetoxy-naphtochinon-dichlorid* (XI), das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff Chlor-naphtazarin-diacetat liefert. Eine Wanderung der Acylgruppen halten wir in diesem Fall für unwahrscheinlich, immerhin scheint es gewagt, vom Acetylderivat rückwärts auf die Struktur des Chlor-naphtazarins zu schließen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim *Naphtopurpurin.* Die allgemein angenommene Konstitution V halten wir nicht für bewiesen, auch nicht, wenn die Formel VII für das Triacetat auf Grund der Thieleschen Reaktion als feststehend angenommen werden könnte. Ebenso wie beim Chlor-naphtazarin sehen wir vorerst keine Möglichkeit, zwischen den Formeln V und VI zu entscheiden. Wird den Substitionsprodukten des Naphtazarins eine Komplexformel[1]) zuerteilt, so kommt nicht mehr Struktur- sondern Valenzisomerie in Frage, in Lösung könnten Gleichgewichtssysteme beider Formen vorliegen.

Als ein homonuclear disubstituiertes Naphtazarin kann auch das Analogon der Anthracenreihe, das *Chinizarin*, angesehen werden. Auf Grund der klassischen Synthese aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon wurde es bisher ausschließlich als 1,4-Dioxy-9,10-anthrachinon formuliert; das Strukturproblem tauchte auf, als wir aus Maleinsäureanhydrid und 1,4-Naphto-hydrochinon gleichfalls Chinizarin synthetisierten. Man könnte es hiernach als 9,10-Dioxy-1,4-anthrachinon auffassen und unter die kryptomeren Verbindungen rechnen.

Für die Struktur im Krystall wird sich eine Entscheidung wohl nur durch röntgenspektrographische Methodik herbeiführen lassen. Für die Erfassung des allgemeinen Chemismus müssen wir annehmen, daß in Lösung

---

[1]) Das Strukturproblem läßt sich in Parallele stellen zu dem der möglichen Enolformen von 1,3-Diketonen. Vgl. Weygand, A. 459, 106 (1927).

Digitized by Google

beide Formen[1]) vorliegen, deren Gleichgewicht durch Katalysatoren beeinflußt werden kann. Die Alkylderivate sind, wie wir später beweisen werden, von der 1,4-Dioxyform abzuleiten; aromatischen Aminen gegenüber kann aber auch die 1,4-chinoide Form in Reaktion treten, wie aus der Umsetzung mit p-Toluidin[2]) hervorgeht, bei der neben 1,4-Ditoluido-anthrachinon in erheblicher Menge ein Abkömmling des Purpurins gebildet wird.

Die Hydro-chinizarine bieten in ihrer Desmotropie ein ähnliches Bild wie die Hydro-naphtazarine. K. H. Meyer und Sander[3]) haben das 1,4-Dioxy-anthrahydrochinon isoliert und gezeigt, daß es sich als labiles Enol außerordentlich leicht zum beständigen Keton, dem „Chinizarinhydrür" Liebermanns isomerisiert. Diese Verbindung läßt sich nun in dem Kondensationsprodukt von Bernsteinsäureanhydrid und 1,4-Dioxy-naphtalin nachweisen, so daß hieraus und aus Analogiegründen auf die Konstitution des 1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-anthrahydrochinons (XII) geschlossen werden darf.[4])

Läßt man auf dieses Hydro-chinizarin in Pyridin Acetylchlorid einwirken, so entsteht zuerst ein Diacetylderivat, das auch aus 1,4-Diacetoxy-anthrahydrochinon durch Ketisierung hervorgeht; weitere Einwirkung von Acetylchlorid führt zum *1,4,9,10-Tetraacetoxy-anthracen.* Mit Essigsäureanhydrid und Acetat in der Hitze tritt dagegen eine Art Disproportionierung ein, neben Chinizarin-diacetat entsteht eine Verbindung, die offenbar der Reihe des Anthranols zu-

[1]) Zur Annahme einer ortho-chinoiden Struktur kam Albert Green, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1430 auf Grund der Reaktion mit Thionylchlorid, bei der eine Substitution durch Chlor in *meso*-Stellung erfolgt und die nur als Ersatz eines dort befindlichen Hydroxyls gedeutet werden kann.

[2]) DRP. 91149, Frdl. Teerfarb.-Fabrik. **4**, 315.

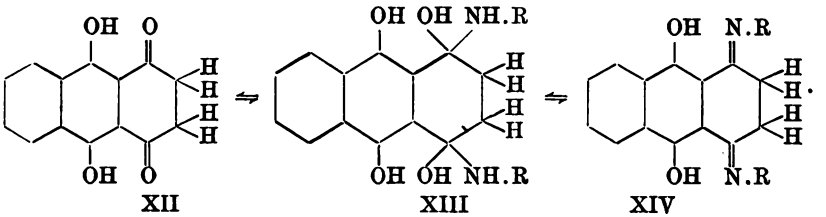
[3]) A. **420**, 116 (1919).

[4]) Die Formel des 1,4-Dioxy-oxanthrons würde unerklärt lassen, warum eine so energische Reduktion wie die mit Zinn und Salzsäure hier bei der Oxanthronstufe halt macht, da doch das einfache Oxanthron unter Eliminierung von Sauerstoff leicht zum Anthranol weiter reduziert wird; A. **379**, 52 (1910).

Digitized by Google

gehört, in ihrer Konstitution aber noch der zweifelsfreien Aufklärung bedarf. Will man nicht annehmen, daß die Wirkung des Säurechlorids eine isomerisierende ist, so wird man seinen Angriff an die reaktiven Carbonylgruppen zu verlegen haben. Hier ist auch der Ort, an dem die so wichtige Reaktion mit Aminen einsetzt.

R. E. Schmidt[1]) verdanken wir die Erkenntnis, daß die Hydroderivate gewisser Polyoxy-anthrachinone mit Aminen überraschend leicht und glatt reagieren, während die Umsetzung bei den Oxy-anthrachinonen selbst weit schwieriger und keineswegs glatt verläuft. Es stand dies im Widerspruch zu dem übrigen Verhalten der Anthrachinone und wurde allgemein als ebenso auffällige wie unerklärte Tatsache gebucht. Über den Reaktionsmechanismus sind wir nunmehr im Klaren:



XII XIII XIV

Unter Aufnahme des Amins (1 oder 2 Mol.) entstehen zwischenzeitlich Additionsprodukte (z. B. XIII), aus denen sich durch Wasserabspaltung wohlkrystallisierte Hydrobasen (XIV) bilden, die der Isomerisierung und darauffolgenden Dehydrierung zugänglich sind.[2]) Der umgekehrte Vorgang, Hydrolyse am doppelt gebundenen Stickstoff, läßt die leichte Rückspaltung durch Mineralsäuren verständlich erscheinen.

Trägt nun das Chinizarin andere austauschfähige Substituenten, so reagieren Chinon und Hydroderivat in ver-

[1]) DRP. 91149. Vgl. auch Z. Ang. **41**, 80 (1928).

[2]) Die Bildung von drei verschiedenen Leuko-mono-aniliden aus Alizarin-bordeaux, die durch Oxydation sämtlich den gleichen Endfarbstoff liefern, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die Wasserabspaltung aus dem Zwischenprodukt auch theoretisch nach drei verschiedenen Richtungen möglich ist. Vgl. DRP. 93223, Frdl. Teerfarben-Fabrikat. **4**, 320.

Digitized by Google

schiedener Weise. 5,8-Dichlor-chinizarin tauscht mit Anilin in glatter Reaktion nur die beiden Chloratome aus, es entsteht *1,4-Dioxy-5,8-dianilino-anthrachinon*; im Hydroderivat hingegen bleiben die Chloratome intakt, der basische Rest tritt an die Stelle des Sauerstoffs unter Bildung von *1,4-Dianilino-5,8-dichlor-anthrachinon.*

Abweichend vom Hydrochinizarin verhält sich das *2-Methylderivat.* Unter denselben Bedingungen, unter denen dort mit p-Toluidin glatt das Disubstitutionsprodukt gebildet wird, bleibt hier die Umsetzung bei der Monosubstitution stehen. Die Methylgruppe verhindert den Austausch des einen und zwar des *ortho*-ständigen Sauerstoffs, das Endprodukt ist *1-Oxy-2-methyl-4-p-toluido-anthrachinon.*

Einem ähnlichen Einfluß begegneten wir bei dem *Methylhomologen des Purpurins.* Wir haben es in reiner Form aus 2-Methylchinizarin über das Dichinon hergestellt. Während im Purpurin[1]) eine Hydroxylgruppe leicht gegen den Rest des Anilins ausgetauscht wird, tritt unter den gleichen Bedingungen 2-Methyl-purpurin nicht in Reaktion.[2]) Die Ursache für den leichten Umsatz des Purpurins wird man in seiner Tautomerie zu suchen haben und die Wirkung des Methyls auf eine chemische Beeinflussung des doppelt gebundenen Sauerstoffs zurückführen müssen.

Bemerkenswert und auffallend ist das Verhalten der Chinizarinäther gegen reduzierende Agenzien. Den Dimethyläther haben wir sowohl aus Chinizarin durch Methylieren als auch aus 2,5-Dimethoxy-benzophenon-2′-carbonsäure durch Ringschluß hergestellt, so daß seine Konstitution als *1,4-Dimethoxyanthrachinon* (XV) zweifelsfrei feststeht. Man ist geneigt, die Bildung alkalilöslicher, autoxydabler Leukoverbindungen als eine bei Anthrachinonen allgemein geltende Erscheinung zu betrachten. Und doch hat die Regel ihre Ausnahmen.[3])

[1]) DRP. 86150, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 4, S. 308.

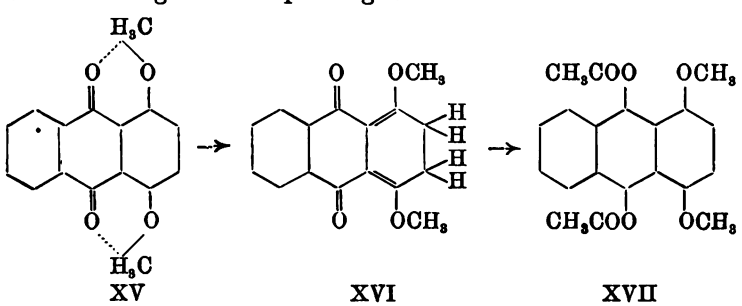
[2]) Fries und Lohmann, B. 54, 2915 (1921) haben in der Naphtalinreihe ähnliche Beobachtungen gemacht. Weder 2-Methyl-1,4-naphtochinon, noch seine 3-Halogenderivate ließen sich mit Anilin zur Reaktion bringen.

[3]) Nach Seer, M. 33, 535 (1912) sollen u. a. 1,3,5,7-Tetramethyl-

Digitized by Google

Wir finden, daß der Chinizarin-dimethyläther[1]) mit Natronlauge und Hydrosulfit keine Küpe bildet; wohl wird er angegriffen und liefert ein gut krystallisiertes Reduktionsprodukt, aber dasselbe ist in wäßrigem Alkali unlöslich und gegen molekularen Sauerstoff recht beständig. Das Anthrahydrochinonderivat liegt also zweifellos nicht vor. Erst mit alkoholischem Alkali entsteht ein braunrotes Leukosalz, das autoxydabel ist und durch Luft rasch in den Ausgangsstoff zurückverwandelt wird. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht ein Diacetylderivat (XVII), dem die charakteristische starke Fluorescenz der Anthracenverbindungen eigen ist und das mit alkoholischem Alkali verseift wird.

Abweichend vom Chinizarin-dimethyläther selbst ist seine Hydroverbindung außerordentlich säureempfindlich und gleicht darin einem wahren Enoläther. So löst konz. Schwefelsäure im ersten Moment mit grüner Farbe, die in kurzer Zeit nach Gelbrot umschlägt, dabei werden die Äthergruppen verseift, das Reaktionsprodukt ist Hydrochinizarin. Daraus folgt, daß dem Hydrochinizarinäther die Struktur des *1,4-Dimethoxy-2,3-dihydro-anthrachinons* (XVI) zukommt. Die überraschend leichte Verseifbarkeit erklärt sich dann durch Addition von Wasser an konjugierte Systeme, im Sinne K. H. Meyers aktive Doppelbindungen, und nachfolgende Abspaltung von Methanol.



XV XVI XVII

und 1-Methyl-4,p-tolyl-anthrachinon weder durch Zink und Natronlauge, noch durch Natriumhydrosulfit angegriffen werden.

[1]) Analog verhalten sich andere Äther des Chinizarins, ihre Substitutionsprodukte und die 1,4-Diarylamino-anthrachinone.

Digitized by Google

Es ist eine bekannte und weit verbreitete Erscheinung, daß Carbonylgruppen und benachbarte Substituenten sich gegenseitig stark beeinflussen. Die klassische Strukturlehre mit ungeteilten Valenzen gibt hierfür keine Erklärung, auch räumliche Vorstellungen und damit der herkömmliche Begriff der sterischen Hinderung sind dem Problem gegenüber unzureichend. Nach allen Erfahrungen sind wir vielmehr genötigt, zwischen doppelt gebundenem Sauerstoff und einer benachbarten Gruppe Valenzbeziehungen anzunehmen, die zu innerkomplexer Ringbildung führen, an der sich Wasserstoff in hervorragendem Maße beteiligt. So hat Dimroth[1]) die verminderte Reaktionsfähigkeit der Hydroxyle in o-Oxy-ketonen plausibel gemacht; dieselbe Grundvorstellung läßt uns die Hemmung der Reaktionen am Sauerstoff verstehen, ja sogar voraussagen. Die Stärke der Nebenvalenzen wird jeweils von der Natur der benachbarten Gruppe abhängen. Für ein anzulagerndes Element wie Wasserstoff, sei es bei der Reduktion oder bei der Aufnahme eines binären Addenden, ist aber nie mehr die ursprüngliche Affinität verfügbar, die zu erwartende Reaktion ist erschwert oder bleibt im Extremfall ganz aus.

Beschreibung der Versuche.

Synthese des Naphtazarins (I).

In eine Schmelze aus 100 g Aluminiumchlorid und 20 g Natriumchlorid trägt man unter Rühren bei 180° ein Gemisch aus 10 g Maleinsäureanhydrid und 11 g Hydrochinon ein und steigert die Temperatur auf 200—220°. Unter Schäumen färbt sich die Schmelze blaurot und wird nach einiger Zeit fest. Man läßt erkalten, kocht die zerkleinerte Masse mit Wasser auf und setzt reichlich Salzsäure zu. Das Rohprodukt wird getrocknet und mit Benzol extrahiert. Durch Sublimation im Vakuum erhält man etwa 4 g reines Naphtazarin.

Das Diacetat, leicht darstellbar mit Essigsäureanhy-

[1]) B. 54, 3026 (1921).

Digitized by Google

drid und wenig Schwefelsäure, bildet aus Chloroform hellgelbe Prismen, schmilzt bei 192—193° und zeigt im Gemisch mit einer Probe anderer Herkunft keine Schmelzpunktserniedrigung.

Einwirkung reduzierender Mittel auf Naphtazarin.

1,4,5,8-Tetraoxy-naphtalin (II).

5 g fein gepulvertes Naphtazarin werden in einem Scheidetrichter mit 60 ccm Äther übergossen und durch allmähliche Zugabe von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure reduziert. Wenn die Ätherlösung nahezu farblos erscheint, wird sie abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Peinlicher Ausschluß von Sauerstoff ist erforderlich. Auf Zusatz von Ligroin scheiden sich farblose Kryställchen ab, die unter Rotfärbung bei 190° schmelzen.

0,1625 g Subst.: 0,3735 g CO_2, 0,0625 g H_2O.

$C_{10}H_8O_4$	Ber.	C 62,56	H 4,2
	Gef.	„ 62,75	„ 4,3.

Das Tetraoxy-naphtalin ist in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, spielend löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Die alkoholische Lösung zeigt violette Fluorescenz. Die Verbindung ist äußerst oxydabel, sowohl in Substanz als in Lösung tritt bei Zutritt der Luft rasch Rotfärbung ein; Bromwasser und Eisenchlorid erzeugen momentan Naphtazarin. Die braunrote Lösung in Natronlauge wird sehr rasch blau und scheidet die charakteristischen kupferglänzenden Krystalle des Naphtazarin-natriums ab. Die Substanz läßt sich in der üblichen Weise nicht ohne Veränderung umkrystallisieren.

1,4-Dioxo-5,8-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin (III).

Erhitzt man die konz. alkoholische Lösung des Tetraoxynaphtalins unter Zusatz von etwas Salzsäure bei Ausschluß der Luft zum Sieden, so krystallisieren beim Abkühlen braungelbe Blättchen oder Nadeln, die bei 153 bis 154° schmelzen und identisch sind mit einem aus Naphtazarin

Digitized by Google

in bekannter Weise mit Zinnchlorür dargestellten Hydronaphtazarin. Sehr gut läßt sich der Verlauf der Reduktion von Naphtazarin und der Übergang Dienol → Diketon an Hand folgenden Versuchs beobachten: die heiße Lösung von 2 g Naphtazarin in 25 ccm Eisessig wird in 40 ccm Wasser gegossen, auf etwa 10° abgekühlt und mit 4 g fein gepulvertem Natriumhydrosulfit versetzt. Nach kurzer Zeit verschwinden die braunroten Nadeln des Naphtazarins und an ihrer Stelle erscheinen lange farblose Nadeln des Tetraoxynaphtalins. Erwärmt man vorsichtig, so entsteht eine schwach gelb gefärbte Lösung, die noch äußerst oxydabel ist; erhitzt man aber kurze Zeit zum Sieden, so wird die Lösung stabil und beim Abkühlen fallen gelbe glänzende Blättchen des Diketons aus.

Die Verbindung entsteht auch durch Synthese, wenn man ein Gemisch molekularer Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Hydrochinon mit der 6fachen Menge Natriumaluminiumchlorid unter Ausschluß der Luft bei 220° verschmilzt und mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht. Das Filtrat scheidet braunrote Blättchen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von wenig Zinnsalz bei 153° schmelzen und mit Hydro-naphtazarin identisch sind.

Die Substanz ist an der Luft beständig, ihre Lösungen fluoreszieren grün; Bromwasser und Eisenchlorid sind in der Kälte ohne Einwirkung. Die Lösung in Natronlauge ist gelb und infolge Enolisation autoxydabel, die Empfindlichkeit wächst mit zunehmender Verdünnung. Die alkoholisch-alkalische Lösung gibt mit Dimethylsulfat *1,4,5,8-Tetramethoxy-naphtalin* vom Schmelzp. 170°.[1]) Auch starke organische Basen enolisieren, aus Piperidin läßt sich durch Säure unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln Tetraoxynaphtalin abscheiden.

Wheeler und Andrews[2]) beschreiben als 1,4,5,8-Tetraoxy-naphtalin eine Verbindung vom Schmelzp. 224°, die sie

[1]) Perkin u. Weizmann, Journ. chem. Soc. London 89, 1659 (1906).

[2]) Journ. amer. chem. Soc. 43, 2582 (1921).

Digitized by Google

vom Tribrom-juglon aus erhalten haben. Dieselbe ist mit keinem der beiden Hydro-naphtazarine identisch und muß daher ein isomeres Tetraoxy- oder ein höher hydroxyliertes Naphtalin vorstellen.

Acetyl-hydro-naphtazarine.

1,4-Dioxo-5,8-diacetoxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin.

3 g Hydro-naphtazarin (Diketon) werden in 50 ccm Essigsäureanhydrid unter Kühlung mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die gelbe Farbe verschwindet, vorübergehend tritt Lösung ein, dann Abscheidung schöner farbloser Nadeln oder Prismen des Diacetats (3,6 g). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Chlorbenzol. Konz. Schwefelsäure löst gelb, in der Hitze rot. Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, von 150° an färbt sie sich dunkel und zersetzt sich gegen 220°.

0,1615 g Subst.: 0,3610 g CO_2, 0,0645 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_6$	Ber.	C 60,85	H 4,38
	Gef.	„ 61,05	„ 4,46.

Acetylbestimmung. 1 g Subst. verbrauchten 7,3 ccm n-Natronlauge.

Ber. 7,24 ccm.

Wäßriges Alkali verseift in der Kälte langsam, in der Hitze schnell, es entsteht die gelbe Lösung der Ketoform des Hydronaphtazarins.

1,4-Dioxy-5,8-diacetoxy-naphtalin.

Diese Verbindung stellt das Isomere des vorher beschriebenen Diacetylderivates dar; sie entsteht durch Reduktion von Naphtazarin-diacetat mit Natriumhydrosulfit in 50-proc. Essigsäure oder auch mit Zinnchlorür und Salzsäure.[1]) Die Substanz bildet farblose dünne Blättchen, ist in Eisessig und Chlorbenzol viel schwerer löslich als die isomere Verbindung und zersetzt sich erst gegen 240°.

Verdünnte Natronlauge löst und verseift zum autoxydablen Dienol, die Lösung wird durch Naphtazarinbildung momentan blau.

[1]) Wheeler und Edwards, Journ. amer. chem. Soc. 39, 2465 (1917).

Digitized by Google

1,4,5,8-Tetraacetoxy-naphtalin.

Aus den isomeren Diacetylverbindungen oder direkt aus beiden Hydro-naphtazarinen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Acetat erhältlich. Schmelzp. 277—279°, identisch mit der von Schunk und Marchlewski[1]) durch acetylierende Reduktion von Naphtazarin erhaltenen Verbindung.

Verdünnte Natronlauge verseift in der Hitze zum Tetraoxynaphtalin, das an der Luft sofort dehydriert wird; daraus erklärt sich der Mißerfolg der früheren Autoren, auf diesem Wege ohne besondere Versuchsbedingungen zum Leuko-naphtazarin zu gelangen.

Tetraoxy-naphtacen-chinon.

8 g Hydro-naphtazarin (Diketon) werden mit 6,5 g Phtalsäureanhydrid gemischt und bei 220° in eine Schmelze aus 150 g Aluminiumchlorid und 30 g Natriumchlorid eingetragen. Die blauviolette Masse wird nach dem Erstarren und Abkühlen zerkleinert und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhält man rötlich-braune Blättchen, die über 300° schmelzen.

0,1660 g Subst.: 0,4100 g CO_2, 0,0470 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_6$	Ber. C 67,06	H 3,12
	Gef. „ 67,43	„ 3,16.

Sehr schwer löslich mit weinroter Farbe in den gebräuchlichen Mitteln, in verdünnter Natronlauge blauviolett löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichblau, auf Zusatz von Borsäure grünblau und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Aus diesen Eigenschaften möchten wir unter Vorbehalt auf die Konstitution des 1,4,5,8-Tetraoxy-2,3-benz-anthrachinons schließen.

Die Tetraacetylverbindung, dargestellt mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure, bildet gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen allmählich rot färben und zersetzen.

0,5 g Subst. mit konz. Schwefelsäure verseift, gaben 0,3292 g.

Ber. 65,72 Gef. 65,84.

[1]) B. 27, 3463 (1894).

Digitized by Google

Dehydrierung des Naphtazarins.

1,4,5,8-Naphto-dichinon (IV).

5 g Naphtazarin, durch Lösen in 70 ccm Eisessig und rasches Abkühlen in feine Verteilung gebracht, werden nach der Methode von Dimroth[1]) allmählich mit Bleitetraacetat versetzt, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden ist und sich die Nadeln des Naphtazarins in die derben Krystalle des Dichinons umgesetzt haben. Durch vorsichtiges Umlösen aus Eisessig erhält man schwach gelblich gefärbte unregelmäßige Krystalle, die beim Erhitzen rot werden und sich gegen 220° zersetzen.

0,1660 g Subst.: 0,3870 g CO_2, 0,0345 g H_2O.

$C_{10}H_4O_4$	Ber. C 63,83	H 2,12
	Gef. „ 63,65	„ 2,32.

Das Naphto-dichinon ist leicht löslich in Nitrobenzol, schwerer in den gebräuchlichen Mitteln. Beim Erhitzen mit Alkohol oder Eisessig tritt Selbstzersetzung unter Naphtazarinbildung ein, ebenso mit Natronlauge; schweflige Säure, Zinnchlorür und Hydrochinon reduzieren schon in der Kälte, desgleichen Brom- und Jodwasserstoff.

Oxydationswert gegen Jodkalium.

0,2 g Subst.: 21,2 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat, ber. 21,28 ccm.

Naphtopurpurin (V oder VI).

Löst man Naphto-dichinon in konz. Schwefelsäure, so entsteht momentan Naphtopurpurin, erkenntlich an seinen charakteristischen Absorptionsstreifen. Wesentlich glatter bildet sich das Triacetat (VII) nach der Thieleschen Reaktion; hellgelbe Prismen, die unter Rotfärbung unscharf bei 160—162° schmelzen.

0,1780 g Subst.: 0,3770 g CO_2, 0,0590 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_8$	Ber. C 57,82	H 3,64
	Gef. „ 57,83	„ 3,70.

Monochlor-naphtazarin (VIII oder IX).

Bildet sich quantitativ aus dem Dichinon in Eisessig mit Chlorwasserstoff. Dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 178

[1]) B. 53, 481 (1920).

Digitized by Google

bis 179°, identisch mit einem aus Naphtazarin-dichlorid mit Eisessig und Acetat hergestellten Produkt.[1])

0,2050 g Subst.: 9,1 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

$C_{10}H_5O_4Cl$ Ber. Cl 15,8 Gef. Cl 15,7.

Die Diacetylverbindung (X) mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure dargestellt, schmilzt bei 193—194° unter Rotfärbung, sie entsteht auch durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus *5,8-Diacetoxy-1,4-naphtochinon-dichlorid* (XI).

Die Suspension von fein verteiltem Naphtazarin-diacetat in Eisessig wird kalt mit Chlor gesättigt und längere Zeit stehen gelassen, bis die gelbe Farbe verschwunden und Lösung eingetreten ist. Durch Eingießen in Wasser erhält man eine farblose Substanz, die sich aus Benzol–Petroläther umkrystallisieren läßt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Naphtazarin-dichlorid mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure in der Kälte acetyliert wird. Die Reaktion vollzieht sich rasch und es findet keine Abspaltung von Chlorwasserstoff statt. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 136—137°; schwer löslich in Benzin, leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig.

0,1720 g Subst.: 10,0 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

$C_{14}H_{10}O_6Cl_2$ Ber. Cl 20,6 Gef. Cl 20,64.

Erhitzt man die farblose Lösung in Alkohol zum Sieden und setzt das gleiche Volumen Wasser zu, so färbt sich die Lösung gelb; durch Abspaltung von HCl bildet sich *Chlornaphtazarin-diacetat* (X), das in gelben Nadeln oder Blättchen schon in der Hitze auskrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischprobe 193°.

0,1540 g Subst.: 0,0720 g AgCl.

$C_{14}H_9O_6Cl$ Ber. Cl 11,50 Gef. Cl 11,56.

Naphto-dichinon-dichlorid.

Leitet man in die Suspension des Dichinons in Chloroform bei 0° trocknes Chlor ein, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in die hellgelben Kryställchen des Dichlorids. Dasselbe ist direkt rein und entsteht in quantitativer Aus-

[1]) A. 286, 42 (1895).

Digitized by Google

beute. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich und für ein Dichlorid auffallend beständig, selbst beim Erhitzen ihrer Eisessiglösung mit Acetat. Der Zersetzungspunkt liegt bei 252—254°.

0,2025 g Subst.: 15,5 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

$C_{10}H_4O_4Cl_2$ Ber. Cl 27,38 Gef. Cl 27,18.

Durch Jodkalium bei 0° oder schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur werden beide Chloratome herausgenommen unter Bildung von Naphtazarin.

0,1270 g Subst.: 19,4 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. Ber. 19,6 ccm.

Synthese des Chinizarins und Hydro-chinizarins (XII).

Verschmilzt man 16 g 1,4-Dioxy-naphtalin und 10 g Maleinsäure-anhydrid mit 150 g Natrium-aluminiumchlorid (1:5) bei 220°, so erhält man nach der Zersetzung ein dunkelgefärbtes Kondensationsprodukt, das mit Chloroform extrahiert 6 g orange gefärbte Blättchen liefert, die bei 197—198° schmelzen und mit einem aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon dargestellten Chinizarin identisch sind. Schmelzpunkt und Mischprobe des Diacetats, aus Essigsäureanhydrid krystallisiert, 200—201°.

Durch die etwas brutale Reaktion mit Aluminiumchlorid wird ein Teil des Maleinsäureanhydrids zerstört, so daß die Ausbeute mäßig ist; das gleiche ist der Fall, wenn man Bernsteinsäureanhydrid zur Kondensation bringt. Immerhin haben wir bei Durchführung der Synthese unter Luftabschluß braungelbe Nadeln isoliert, die alle Eigenschaften des Hydro-chinizarins zeigen. Charakteristisch ist die gelbe Lösungsfarbe in verdünntem Alkali, die beim Erhitzen rot wird und mit Luft in violett übergeht; beim Ansäuern wird dann Chinizarin abgeschieden.

Acetyl-hydro-chinizarine.

Obschon das aus Chinizarin durch Reduktion in sauren Medien leicht zugängliche Hydro-chinizarin nach den verschiedensten Richtungen eingehend untersucht worden ist,

Digitized by Google

findet sich über die Acetylderivate merkwürdigerweise keine genauere Angabe in der Literatur vor.[1])

1,4-Diacetoxy-2,3-dihydro-anthrachinon.

1. 6 g Hydro-chinizarin werden in 20 ccm Pyridin suspendiert und tropfenweise mit 4,5 g Acetylchlorid versetzt. Nach einiger Zeit wird der farblose Krystallbrei abgesaugt und mit Pyridin und Wasser gewaschen. Feine farblose Nadeln aus Eisessig, Zersetzungsp. 215°.

3,912 mg Subst.: 9,45 mg CO_2, 1,54 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_6$	Ber. C 66,24	H 4,32
	Gef. „ 65,88	„ 4,41.

Die Substanz ist nicht autoxydabel; sie ist in heißem Eisessig und Chlorbenzol mäßig, in Chloroform und Alkohol schwer löslich. Längeres Kochen in Eisessig führt Zersetzung herbei. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wäßriges Alkali verseift in der Kälte langsam, in der Hitze schnell zu Hydro-chinizarin.

2. 10 g Chinizarin-diacetat werden in 100 ccm Eisessig durch Lösen und Abkühlen fein verteilt und mit 20 g Zinkstaub in der Kälte kurz verrührt. Das Filtrat ist hellgelb gefärbt und zeigt starke grüne Fluorescenz; es enthält das sehr leicht lösliche, autoxydable *1,4-Diacetoxy-anthrahydrochinon.* Eine Probe mit Luft geschüttelt gibt Chinizarin-diacetat zurück. Unter Luftabschluß zum Sieden erhitzt, färbt sich die Lösung dunkelgelb und scheidet beim Abkühlen farblose Nadeln des oben beschriebenen Diacetyl-hydro-chinizarins ab. Die Ketisierung verläuft nicht quantitativ, da eine andere Reaktion — Disproportionierung — nebenher stattfindet.

1,4,9,10-Tetraacetoxy-anthracen.

Aus dem Diacetylderivat oder aus Hydro-chinizarin in Pyridin mit überschüssigem Acetylchlorid in gelinder Wärme dargestellt und durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig

[1]) Vgl. Journ. chem. Soc. London 125, 473 (1924).

Digitized by Google

und Chlorbenzol gereinigt. Schwach gelblich gefärbte prismatische Krystalle vom Schmelzp. 240—242°.

0,2347 g Subst.: 0,5544 g CO_2, 0,0970 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_8$	Ber.	C 64,37	H 4,42
	Gef.	„ 64,42	„ 4,62.

Schwer löslich in Benzol und Alkohol, leichter in den höher siedenden Mitteln. Die Lösungen zeigen starke blaue Fluorescenz. Mäßig beständig gegen wäßriges Alkali, von alkoholischem leicht verseift.

Acetylierung in der Hitze.

Kocht man Hydro-chinizarin oder die oben beschriebene Diacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig neben Chinizarin-diacetat schwach gelb gefärbte rhombenförmige Plättchen, die bei 210—211° schmelzen. Die Lösungen fluorescieren blau.

0,1725 g Subst.: 0,4300 g CO_2, 0,0685 g H_2O. — 0,398 g Subst.: 57,822 g Eisessig: 0,06° Siedepunktserhöhung.

$C_{20}H_{10}O_6$	Ber.	C 68,2	H 4,58
	Gef.	„ 68,07	„ 4,44
Mol.-Gew.	Ber.	352	Gef. 355.

Es liegt also offenbar *1,4,9-Triacetoxy-anthracen* vor. Die Bildung dieser Verbindung ist so zu erklären, daß sich das durch Enolisierung entstehende, in der Hitze unbeständige 1,4-Diacetoxy-anthrahydrochinon nach 2 Richtungen hin stabilisiert. Der eine Teil liefert Chinizarin-diacetat, während der andere Teil durch den atomar abgetrennten Wasserstoff der weitergehenden Reduktion anheimfällt und dann acetyliert wird.

Umsetzungsprodukte aus 5,8-Dichlor-chinizarin und Anilin.

1,4-Dioxy-5,8-dianilino-anthrachinon.

10 g 5,8-Dichlor-chinizarin werden mit 50 g Anilin und 10 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rühren mehrere Stunden auf 170° erhitzt, bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Abkühlen auf 60° wird

Digitized by Google

mit Alkohol verdünnt, abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und aus Chlorbenzol krystallisiert. Ausbeute 80 Proc. d. Th. Dunkelblaue Nadeln vom Schmelzp. 258 bis 260°.

0,1855 g Subst.: 0,5015 g CO_2, 0,0690 g H_2O. — 0,2025 g Subst.: 12,5 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{26}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 73,9	H 4,29	N 6,65
	Gef. „ 73,81	„ 4,16	„ 6,91.

Löslich in Chloroform und Chlorbenzol mit gelbstichig-grüner Farbe, schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit rein grüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure nach Oliv umschlägt. Wäßrige Alkalien lösen nicht.[1])

1,4-Dianilino-5,8-dichlor-anthrachinon.

5,8-Dichlor-chinizarin wird durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung in das Hydroderivat übergeführt; orangegelbe Nadeln, in verdünntem Alkali gelb löslich, beim Schütteln mit Luft in der Wärme blau.

$C_{14}H_8O_4Cl_2$ Ber. Cl 22,8 Gef. Cl 22,7.

5 g dieses Dihydroderivats werden mit 20 g Anilin und 3 g fein gepulverter Borsäure 4 Stunden auf 90—95° erwärmt, mit Luft dehydriert und mit Alkohol abgeschieden. Aus Eisessig dunkelblaue Blättchen vom Schmelzp. 234 bis 235°.

0,2250 g Subst.: 12,6 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1540 g Subst.: 6,7 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

$C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_2$	Ber. N 6,12	Cl 15,44
	Gef. „ 6,38	„ 15,43.

In Benzol und Chloroform leicht löslich, in Alkohol schwer. Konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure nicht verändert wird. Zinn-

[1]) Frey [B. 45, 1360 (1912)] beschreibt als Dianilino-chinizarin eine Substanz vom Schmelzp. 245°, die in Alkalien mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich ist; offenbar war die Verbindung sehr unrein, weil er die Umsetzung bei Gegenwart von Kupfer vorgenommen hatte, das nach unseren Erfahrungen hier ungünstig wirkt.

Digitized by Google

chlorür in Eisessig spaltet in die Komponenten zurück. (XIV → XIII → XII).

Einwirkung von p-Toluidin auf 2-Methyl-hydro-chinizarin.

Man reduziert 2-Methyl-chinizarin mit Zinn und Salzsäure; braungelbe feine Nadeln aus Methanol; sehr leicht löslich in allen Mitteln, Schmelzp. 114—115°.

0,1750 g Subst.: 0,4520 g CO_2, 0,0740 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$	Ber.	C 70,52	H 4,73
	Gef.	„ 70,28	„ 4,72.

1-Oxy-2-methyl-4-p-toluido-anthrachinon.

5 g 2-Methyl-hydro-chinizarin, 20 g p-Toluidin und 2 g Borsäure werden 3 Stunden auf 125° erhitzt und dann mit Luft ausgeblasen, bis die anfangs braune Farbe der Lösung violett geworden ist. Mit Alkohol abgeschieden und aus Eisessig krystallisiert, erhält man violettblaue Nadeln, die bei 178° schmelzen.[1])

0,2610 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$	Ber.	N 4,09	Gef. N 4,20.

Mäßig löslich mit violetter Farbe in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst grünblau, auf Zusatz von Borsäure rötlich blau.

Auch beim längeren Erhitzen mit Toluidin wird kein Disubstitutionsprodukt erhalten.

1,3,4-Trioxy-2-methyl-anthrachinon.

2-Methyl-chinizarin wird nach der Methode von Dimroth durch Bleitetraacetat, ohne daß die Methylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, in das schwach gefärbte 2-Methyl-1,4,9,10-anthradichinon übergeführt. Schmelzpunkt unter vorherigem Sintern bei 195°.

Oxydationswert: 0,2 g Subst.: 15,8 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. Ber. 15,87 ccm. Dieses Dichinon wird der Thieleschen

[1]) Die Verbindung ist isomer mit dem von Ullmann u. Schmidt, B. 52, 2109 (1919) beschriebenen 1-Oxy-3-methyl-4-p-toluido-anthrachinon, das bei 187—188° schmilzt.

Digitized by Google

Reaktion und darauffolgender Verseifung mit konz. Schwefelsäure unterworfen. Aus Xylol oder Chlorbenzol bildet *2-Methyl-purpurin* dunkelrote Nadeln, die bei 265—267° schmelzen.[1])

0,1680 g Subst.: 0,4115 g CO_2, 0,0555 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$	Ber. C 66,67	H 3,73
	Gef. „ 66,87	„ 3,69.

Monoacetylverbindung, dargestellt in Pyridin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid, rote Nadeln vom Schmelzp. 204—206°.

0,2 g Subst. verseift: 0,1730 g Purpurin.

Ber. 86,54 Gef. 86,5.

Triacetylverbindung, dargestellt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, hellgelbe feine Nadeln vom Schmelzp. 207—208°.

0,5 g Subst. verseift: 0,3420 g Purpurin.

Ber. 68,18 Gef. 68,40.

Erhitzt man 5 g Methyl-purpurin mit 25 g Anilin und 25 g salzsaurem Anilin 2 Stunden auf 150°, ein Verfahren, das beim Purpurin zum glatten Umsatz führt, so erhält man das Ausgangsmaterial fast restlos und unverändert zurück.

Synthese des Chinizarin-dimethyläthers.

Da die Kryptomerie des Chinizarins verschieden konstituierte Äther zuläßt, außerdem sich widersprechende Literaturangaben[2]) über den Dimethyläther vorhanden sind, mußten wir die Struktur des letzteren durch Synthese sicherstellen.

2,5-Dioxy-benzophenon-2'-carbonsäure.

Ein Gemisch von 50 g Phtalsäureanhydrid und 50 g Hydrochinon wird in eine Schmelze von 400 g Aluminiumchlorid und 80 g Natriumchlorid eingerührt und 1 Stunde bei 120—125° verschmolzen. Höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst leicht Chinizarinbildung eintritt. Die

[1]) Eder u. Manoukian haben die Verbindung auf etwas kompliziertem Wege und offenbar in unreinem Zustand erhalten, sie geben 231—232° als Schmelzpunkt an; die übrigen Angaben konnten wir bestätigen. Vgl. Helv. chim. Acta 9, 58 (1926).

[2]) B. 28, 117 (1895); DRP. 242379, Frdl. 10, 594.

Digitized by Google

Schmelze wird zerkleinert und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wird eiskalt abgesaugt und aus Wasser oder Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute 48 g. Braungelbe Krystalle vom Schmelzp. 189—190°.

0,1645 g Subst.: 0,3925 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_5$	Ber.	C 65,09	H 3,90
	Gef.	„ 65,15	„ 3,81.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Chlorbenzol; die Lösung in Alkalien ist gelb. Konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, die beim Erhitzen rot wird, dabei entsteht quantitativ Chinizarin.

2,5-Dimethoxy-benzophenon-2'-carbonsäure.

Aus der Dioxyverbindung durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Beim Ansäuern erhält man ein allmählich erstarrendes Öl, aus Chlorbenzol krystallisieren farblose Prismen, die bei 161—162° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,1610 g Subst.: 0,3970 g CO_2, 0,0705 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_5$	Ber.	C 67,11	H 4,93
	Gef.	„ 67,32	„ 4,89.

1,4-Dimethoxy-anthrachinon (XV).

Man löst die Dimethoxybenzoyl-o-benzoesäure in der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure und läßt mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen oder erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbad. Die anfangs grünlich braune Farbe geht in Blaurot über; man gießt auf Eis, behandelt mit Sodalösung und krystallisiert aus Alkohol oder Benzol um. Derbe gelbe Krystalle, aus Eisessig feine Nadeln, Schmelzp. 170—171°.[1])

[1]) Lagodzinski, B. 28, 117 (1895) hat schon versucht, den Chinizarin-dimethyläther auf diesem Wege herzustellen. Aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon-dimethyläther erhielt er eine Dimethoxybenzoyl-o-benzoesäure, die mit der unsrigen übereinstimmt. Beim Ringschluß dagegen erhielt er eine Substanz vom Schmelzp. 143°, die

Digitized by Google

0,1640 g Subst.: 0,4305 g CO_2, 0,0675 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber. C 71,61	H 4,51
	Gef. „ 71,59	„ 4,60.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, in wäßrigen Alkalien auch in der Wärme unlöslich.

Alkylierung des Chinizarins.

Läßt man p-Toluolsulfosäure-alkylester in Trichlorbenzol unter Zusatz von Natriumcarbonat längere Zeit bei 160—170° einwirken, so erhält man in einer Ausbeute von etwa 80 Proc. d. Th. einheitliche Dialkyläther des Chinizarins. Für das Auftreten isomerer Äther hat sich kein Anhaltspunkt ergeben.

Der Chinizarin-dimethyläther schmilzt bei 170—171° und zeigt im Gemisch mit dem synthetisch gewonnenen 1,4-Dimethoxy-anthrachinon keine Schmelzpunktserniedrigung. Der Chinizarin-diäthyläther, aus Eisessig derbe Prismen, schmilzt ebenfalls bei 170—171°, gibt aber mit dem Dimethyläther starke Depression.

Einwirkung reduzierender Mittel auf Chinizarinäther.

1,4-Dimethoxy-2,3-dihydro-anthrachinon (XVI).

10 g Chinizarin-dimethyläther werden durch Umfällen in feine Verteilung gebracht, in 100 ccm Wasser und 30 ccm 20-proc. Natronlauge suspendiert und mit 10 g Natriumhydrosulfit versetzt. Ohne daß Lösung zu einer Küpe eintritt, verändert sich die Substanz, ihre hellgelbe Farbe geht in Olivgrau über. Man erwärmt noch kurz auf 60° und saugt ab (9 g); durch Krystallisation aus Eisessig erhält man braungelbe Blättchen, aus Chloroform bernsteingelbe Krystalle, die von 180° an sintern und bei 186° geschmolzen sind. Die Substanz zeigt unter der Analysenquarzlampe keine Fluorescenz.

---

sich in heißen Alkalien löste. War diese Verbindung rein, so kann nur der durch partielle Verseifung gebildete Monomethyläther des Chinizarins vorgelegen haben.

Digitized by Google

3,995 mg Subst.: 10,43 mg CO_2, 1,99 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$	Ber.	C 71,08	H 5,22
	Gef.	„ 71,20	„ 5,57.

Dieselbe Hydroverbindung entsteht auch, wenn man in Essigsäure mit Zinkstaub oder Natriumhydrosulfit reduziert. Sie ist ziemlich leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Chlorbenzol, schwerer in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren blaugrün.

Die Verbindung ist an der Luft beständig und in wäßrigen Alkalien unlöslich; alkoholisches Alkali enolisiert zum braunrot gefärbten Salz des 1,4-Dimethoxy-anthrahydrochinons, das sich auf Zusatz von Wasser löst und autoxydabel ist. Beim Schütteln mit Luft wird die Lösung hellgelb und Chinizarindimethyläther scheidet sich aus.

Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe, die schnell in braunrot übergeht[1]); durch Eingießen in Wasser und Umlösen aus Methanol erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzp. 153—155°, identisch mit Hydro-chinizarin.

1,4-Diäthoxy-2,3-dihydro-anthrachinon.

Aus Chinizarin-diäthyläther mit Natriumhydrosulfit dargestellt olivbraune, glänzende Stäbchen vom Schmelzp. 174—176° und mit ähnlichen Eigenschaften wie das entsprechende Dimethoxyderivat.

1,4-Dimethoxy-9,10-diacetoxy-anthracen (XVII).

2 g Dihydrochinizarin-dimethyläther werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Unter Halochromieerscheinung tritt Lösung ein, die bald zu einem braungelben Krystallbrei erstarrt (2 g). Aus Eisessig leuchtend gelbe Nadeln, die bei 225° schmelzen.

4,125 mg Subst.: 10,20 mg CO_2, 1,95 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_6$	Ber.	C 67,78	H 5,12
	Gef.	„ 67,44	„ 5,29.

Die Verbindung zeigt in Substanz und in Lösung auffallend starke grüne Fluorescenz. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Konz. Schwefelsäure löst mit brauner

[1]) Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung erzeugt gleichfalls Halochromie.

Digitized by Google

Farbe; wäßriges Alkali wirkt nicht ein, alkoholisches Alkali verseift zum Anthrahydrochinonderivat.

1,4-Diäthoxy-9,10-diacetoxy-anthracen.

In analoger Weise dargestellt, bildet aus Eisessig hellgelbe prismatische Kryställchen, die bei 203—205° schmelzen und stark grün fluorescieren.

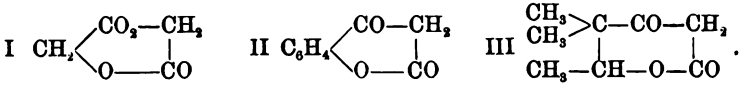
Kernsynthese der γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure;

von *Richard Anschütz* und *Harry Quitmann*.[1])

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 29. Februar 1928.)

In Gemeinschaft mit einer Reihe seiner Schüler hat R. Anschütz acetoylierte α-Oxysäure-chloride durch Umsetzung mit Natrium-acetessigester, Natrium-malonsäureester und Natrium-cyanessigester in kernsynthetische Reaktionen eingeführt, bei denen die Tetronsäure selbst und Verbindungen der Tetronsäuregruppe[2]) erhalten werden konnten, die den Fünferring der *Tetronsäure* (I) enthielten. Acetoylierte o-Phenol-carbonsäure-chloride wie Acetoylsalicylsäure-chlorid gaben bei diesen Reaktionen Benzotetronsäure und Abkömmlinge der einen Sechserring enthaltenden *Benzotetronsäure* (II)[3])



Um den Fünferring der Tetronsäure durch Einschiebung eines Methylens ohne Störung der auf der Gruppierung

[1]) Inaug.-Diss. Bonn 1924.

[2]) B. **36**, 468 (1903); A. **368**, 53 (1909); B. **45**, 2374 (1912).

[3]) B. **36**, 463 (1903); A. **346**, 286 (1906); **267**, 169, 219 (1909); **368**, 23 (1909).

Digitized by Google

—CO.CH_2—CO.O— beruhenden Eigenschaften zu erweitern, schien es nur nötig statt eines acetoylierten α-Oxysäure-chlorides ein acetoyliertes β-Oxysäure-chlorid in die oben erwähnten Reaktionen einzuführen.

Allein noch nicht veröffentlichte Versuche von R. Anschütz und F. Bollmann[1]) lehrten, daß aus β-Acetoxybuttersäure-chlorid mit Natrium-malonsäureester unter Abspaltung von Essigsäure eine Verbindung mit offener, ungesättigter Kette entsteht, die auch aus Crotonoyl-chlorid mit Natrium-malonsäureester dargestellt werden kann. Man mußte daher ein β-Acetoyl-oxysäure-chlorid wählen, bei dem die Abspaltung von Essigsäure ausgeschlossen war, eine Bedingung, die das α,α-Dimethyl-β-acetoxybuttersäure-chlorid CH_3—$CH(OCOCH_3)$—$C(CH_3)_2$—COCl erfüllte. Von diesem Chlorid ausgehend gelang die Kernsynthese der *γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure* (III).

Den als Ausgangsmaterial zur Bereitung der α,α-Dimethyl-β-oxybuttersäure nötigen reinen Acetessigester stellten in der Inflationszeit die Höchster Farbwerke dankenswerter Weise in reichlicher Menge zur Verfügung. Da man mit dem damals unerschwinglichen Jodmethyl die Methylierung nicht durchführen konnte, ersetzte man es nach U. Nef[2]) durch Dimethylsulfat, mit dem es gelang, in 70-proc. Ausbeute den Mono-methyl-acetessigester zu bereiten. Viel schwieriger ist es, mittels Dimethylsulfat das zweite Methyl einzuführen. Dabei erhält man von dem Monomethyl-acetessigester ausgehend 12—15 Proc. der berechneten Ausbeute, die wesentlich erhöht werden konnte, wenn man die Reaktionsmasse durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung erhält. Zeigt das isolierte Reaktionsprodukt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die Enolreaktion, so muß die Methylierung mit Methylsulfat nochmals vorgenommen werden.

α,α-Dimethyl-β-oxybuttersäure stellte man nach Wogrinz[3]) durch Reduktion und gleichzeitige Verseifung des Dimethyl-acetessigesters mit Natrium-amalgam dar; die Lösung wird dauernd durch verdünnte Schwefelsäure neutralisiert unter kräftigem Rühren bei 20°. Das zur Bereitung des Amalgams dienende Quecksilber verdankten wir der Troisdorfer Sprengstoffabrik. Die nach Ansäuern mit Schwefelsäure, Abdestillieren von Alkohol und Wasser unter vermindertem Druck,

---

[1]) Inaug.-Diss. Bonn 1922: „Über Umsetzungsprodukte des Crotonylchlorids mit Natrium-cyanessigester, Natrium-acetessigester und Natrium-malonsäureester.

[2]) A. **309**, 187 (1899). [3]) M. **24**, 248 (1903).

Digitized by Google

Aufnehmen der Ölschicht in Äther, Rektifikation des Ätherrückstandes unter vermindertem Druck erhaltene α,α-Dimethyl-β-oxybuttersäure schmilzt bei 30,5° und siedet unter 12—13 mm bei 143° (Badtemp. 175°).

α,α-Dimethyl-β-acetoxy-buttersäure stellte Courtet[1]) aus der Säure mit Acetoylchlorid dar, sie siedet unter 12—13 mm bei 158° (Badtemp. 185°).

α,α-Dimethyl-β-acetoxy-butyroyl-chlorid, $CH_3CH(OCOCH_3).C(CH_3)_2.COCl$, Siedep. 101° (Badtemp. 120°) bereitete man durch Einwirkung von Thionyl-chlorid auf die acetoylierte Säure, es bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl.

0,2300 g Subst.: 12 ccm $^n/_{10}$-NO_3Ag (Faktor 0,987). — 0,1820 g Subst.: 9,5 ccm $^n/_{10}$-NO_3Ag (Faktor 0,987).

$C_8H_{12}O_3Cl$ Ber. Cl 18,44 Gef. Cl 18,29, 18,29.

α,α-Dimethyl-β-acetoxy-butyroyl-cyanessigsäure-methylester,

$$(CH_3)_2C(CH_3CHOCOCH_3)—CO—CH(CN).COOCH_3$$

, Siedep.$_{0,5-1}$ 108° (Badtemp. 145°).

Zur Darstellung des *Natrium-cyanessigesters* preßt man Natrium (6 g) in absoluten Äther (500 ccm) und gibt portionsweise den Cyanessigsäure-methylester (25 g) hinzu. Nach 3tägigem Erwärmen unter Rückflußkühlung hat sich sämtliches Natrium umgesetzt. Man fügt darauf nach und nach die berechnete Menge α,α-Dimethyl-β-acetoxy-butyroylchlorid (25 g) zu dem Natrium-cyanessigsäure-methylester und kocht 18 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Am Kolbenboden hat sich dann ein braunes Öl abgeschieden und der Kolbeninhalt riecht nicht mehr nach dem Chlorid. Man destillisiert den Äther ab, löst den Rückstand in Sodawasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Es fällt ein dunkelrot-braun gefärbtes Öl aus, das man in Äther aufnimmt; man trocknet die ätherische Lösung, bevor man den Äther abdestilliert. Durch Hochvakuumdestillation unter Verwendung flüssiger Luft erhält man den reinen Ester als farbloses Öl.

0,1502 g Subst.: 0,3108 g CO_2, 0,0859 g H_2O. — 0,1024 g Subst.: 0,2113 g CO_2, 0,0622 g H_2O. — 0,5314 g Subst.: 25,5 ccm N (24°, 764 mm).

[1]) Bl. [3] **35**, 116 (1906).

Digitized by Google

$C_{12}H_{17}O_5N$	Ber.	C 56,47	H 6,67	N 5,49
	Gef.	„ 56,45, 56,30	„ 6,40, 6,80	„ 5,54.

Der neue Ester ist löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Ferrichlorid gibt er in alkoholischer Lösung eine tiefrotviolette Enolreaktion. Die L. Wolffsche Reaktion[1]) mit Natrium-nitrit in essigsaurer Lösung verlief negativ.

Leitet man nach Hantzsch[2]) in die ätherische Lösung des neuen Esters unter Eiskühlung trocknes Ammoniakgas ein, so schied sich sofort als weißer, sich später gelbfärbender Niederschlag, das sehr hygroskopische Ammoniumsalz aus.

Silbersalz, fällt als schmutzig weißer, mehliger Niederschlag aus, wenn man die methylalkoholische Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol fällt.

0,1964 g Subst.: 0,0589 g Ag. — 0,2106 g Subst.: 0,0634 g Ag.

$C_{12}H_{16}O_5Ag$ Ber. Ag 29,83 Gef. Ag 30,00, 30,10.

α,α-Dimethyl-β-aceloxy-butyroyl-cyanessigsäure-äthylester, $C_{13}H_{19}O_8.N$, $Siedep._{0,5-1}$ 110—112° (Badtemp. 150°) wird wie der entsprechende Methylester bereitet und zeigt dasselbe Verhalten wie dieser.

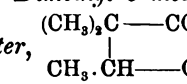
0,1998 g Subst.: 0,4113 g CO_2, 0,1209 g H_2O. — 0,3002 g Subst.: 0,6399 g CO_2, 0,1945 g H_2O. — 0,5017 g Subst.: 21,0 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{13}H_{19}O_5N$	Ber.	C 57,99	H 7,05	N 5,21
	Gef.	„ 58,20, 58,16	„ 7,02, 7,25	„ 4,84.

Silbersalz stellte man wie das Silbersalz des Methylesters dar.

0,0936 g Subst.: 0,0267 g Ag.

$C_{13}H_{18}O_5NAg$ Ber. Ag 28,72 Gef. Ag 28,52.

γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure-carbonsäure-methylester,  , $Siedep._{0,5-1}$ 112 bis 114° (Badtemp. 150°) erhält man unmittelbar aus Natrium-malonsäure-methylester und α,α-Dimethyl-β-acetoxy-butyroylchlorid. Zweckmäßig fand man es, den Natrium-malonsäureester abzufiltrieren, zu trocknen, zu pulverisieren, von neuem mit Äther zu übergießen und dann erst nach und nach das Chlorid zuzusetzen. Die Ausbeute betrug 48 Proc. der berechneten Menge.

---

[1]) A. **291**, 244 (1896). [2]) B. **35**, 232 (1902).

Digitized by Google

0,1863 g Subst.: 0,3824 g CO_2, 0,1030 g H_2O. — 0,1808 g Subst.: 0,3726 g CO_2, 0,1100 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_5$	Ber. C 56,08	H 6,54
	Gef. „ 56,00, 56,22	„ 6,19, 6,81.

γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure (III), Schmelzpunkt 106,5°, Siedep.$_{0,5-1}$ 116—117° (Badtemp. 150°), wird aus den beiden α,α-Dimethyl-β-acetoxy-butyroyl-cyanessigestern (20 g) erhalten, wenn man sie mit konz. Salzsäure (300 ccm) auf der Schüttelmaschine kräftig durchschüttelt. Nach kurzer Zeit entstand eine klare, fast farblose Lösung. Destillierte man die Salzsäure unter vermindertem Druck ab, so blieb ein Krystallbrei von Salmiak zurück, der von einem hellgelben Öl durchtränkt ist. Man nahm das Öl in Chloroform auf, filtrierte die Chloroformlösung vom Salmiak, destillierte das Chloroform ab und rektifizierte den Rückstand im Hochvakuum. Man gewann so die neue Säure als hellgelbes, sehr zähes Öl im Zustand der Überschmelzung.

0,1920 g Subst.: 0,4364 g CO_2, 0,1280 g H_2O. — 0,3111 g Subst.: 0,7002 g CO_2, 0,2110 g H_2O (aus dem Methylester dargestellt).

$C_8H_{12}O_5$	Ber. C 61,54	H 7,69
	Gef. „ 62,01, 61,41	„ 7,46, 7,59.

0,0843 g Subst.: 0,1910 g CO_2, 0,0569 g H_2O. — 0,3062 g Subst.: 0,6871 g CO_2, 0,2189 g H_2O (aus dem Äthylester dargestellt).

$C_8H_{12}O_5$	Ber. C 61,54	H 7,69
	Gef. „ 61,81, 61,22	„ 7,55, 8,00.

Um die Verbindung aus dem γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetron-carbonsäure-methylester zu gewinnen, läßt man während 24 Stunden auf ihn gewöhnliche Natronlauge im Überschuß bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur einwirken. Man säuerte dann mit konz. Salzsäure an und nahm das abgeschiedene, braunrote Öl in Äther auf. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt die γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure als braunes zähes Öl, das bei der Destillation im Hochvakuum als zähes, bernsteingelbes Öl überging.

Auffallenderweise erstarrte das Öl an der Luft zu sternförmigen Krystallen, die zweimal aus Äther und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert flächenreiche, prismatische Nadeln liefern, die sternförmig angeordnet sind. Nach 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure gaben

Digitized by Google

sie bei der Analyse Werte, die auf die Formel der Säure + 1 Mol Krystallwasser stimmten.

0,2048 g Subst.: 0,4130 g CO_2, 0,1468 g H_2O.

$C_8H_{14}O_4$ ($C_8H_{12}O_3 + H_2O$)	Ber.	C 55,17	H 8,05
	Gef.	„ 55,02	„ 8,02.

Krystallisierte man diese krystallwasserhaltige Säure von neuem aus heißem Wasser um und ließ die Krystalle 24 Stunden über Chlorcalcium, im nicht evakuierten Exsiccator stehen, so gaben sie bei der Analyse Werte, die auf die Formel der Säure + 2 Mol Krystallwasser stimmten.

0,2143 g Subst.: 0,3905 g CO_2, 0,1447 g H_2O.

$C_8H_{16}O_5$	Ber.	C 50,00	H 8,33
	Gef.	„ 49,7	„ 7,54.

Läßt man die Säure mit 2 Mol Krystallwasser 3 Tage über konz. Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator stehen, so verliert sie 1 Mol Krystallwasser.

0,2083 g Subst.: 0,0205 g H_2O. — 0,1801 g Subst.: 0,0173 g H_2O.

$C_8H_{16}O_5$ Ber. 1 H_2O 9,4 Gef. 1 H_2O 9,7, 9,61.

Die Krystalle der Säure mit 1 Mol und die mit 2 Mol Krystallwasser schmelzen beim Erhitzen bei etwa 78° und erstarren bald darauf bei 83°, um dann bei 106° von neuem zu schmelzen, bei dem Schmelzpunkt der krystallwasserfreien γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure. Während der Schmelzpunktbestimmung stieg das Thermometer in der Nähe der Schmelzpunkte in 3 Minuten um 1°.

Beim Erhitzen verlor die Säure $C_8H_{14}O_4$ 1 Mol Krystallwasser.

0,0792 g Subst.: 0,0081 g H_2O. — 0,1333 g Subst.: 0,0138 g H_2O.

$C_8H_{12}O_3 + H_2O$ Ber. 1 H_2O 10,35 Gef. 1 H_2O 10,23, 10,35.

0,1338 g Subst.: 0,3011 g CO_2, 0,0909 g H_2O. — 0,1901 g Subst.: 0,4313 g CO_2, 0,1320 g H_2O.

$C_8H_{12}O_3$	Ber.	C 61,54	H 7,69
	Gef.	„ 61,39, 61,9	„ 7,55, 7,77.

Die γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure bildet in wasserfreiem Zustande matte, in krystallwasserhaltigem Zustand lebhaft glänzende nadelförmige Krystalle. Sie ist in Alkohol sehr leicht, in Äther leicht löslich, dagegen schwer löslich in heißem Wasser. Sie zeigt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine rotviolette Enolreaktion, in essigsaurer oder auch nur in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit eine hochviolette Färbung. In ätherischer Lösung reagiert sie sauer gegen Lackmus.

Digitized by Google

Löst man die aus den beiden Versuchen mit Cyanessigester erhaltenen dickflüssigen Präparate in heißem Wasser auf, so geben sie Krystalle, die mit den Krystallen der Säure aus γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetron-carbonsäure-methylester identisch sind.

Silbersalz der Säure, das aus den 3 Präparaten der trimethylierten Cyclo-homo-tetronsäure, 1. der wasserfreien, 2. der mit einem und 3. der mit 2 Mol Krystallwasser krystallisierten Säure dargestellt war, gab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{11}O_3Ag$ stimmende Werte.

1. 0,1964 g Subst.: 0,0811 g Ag. — 0,2281 g Subst.: 0,0947 g Ag. — 2. 0,1168 g Subst.: 0,0479 g Ag. — 0,1890 g Subst.: 0,0772 g Ag. — 3. 0,1743 g Subst.: 0,0715 g Ag. — 0,1707 g Subst.: 0,0707 g Ag.

$C_8H_{11}O_3Ag$ Ber. Ag 41,06
Gef. „ 1. 41,35, 41,52 2. 41,01, 40,85 3. 41,02, 41,42.

Wie die Tetronsäure, so kondensiert sich auch die γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure mit Aldehyden zu Alkylen-bis-γ,γ-dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäuren.

Methylen-bis-γ,γ-dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure, $\left[\begin{matrix}(CH_3)_2C-CO-CH \\ | \quad\quad | \\ CH_3.CH-O-CO\end{matrix}\right]_2 : CH_2$, Schmelzp. 191°, entsteht, wenn man zu der Lösung der Säure in Wasser auf 2 Mol Säure ein Mol Formaldehyd in der Kälte zugibt. Sofort fiel ein voluminöser weißer Niederschlag, der innerhalb 12 Stunden zu kleinen Sternchen krystallinisch erstarrte. Einmal aus Alkohol–Ligroin umkrystallisiert, war die Verbindung rein.

0,2331 g Subst.: 0,5499 g CO_2, 0,1600 g H_2O. — 0,1553 g Subst.: 0,3571 g CO_2, 0,1041 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_6$ Ber. C 62,96 H 7,41
Gef. „ 63,01, 62,73 „ 7,52, 7,50.

Äthyliden-bis-γ,γ-dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure, $[C_8H_{11}O_3]_2CH.CH_3$, schmilzt gegen 154° unter Zersetzung. Sie wird dargestellt, indem man zu der konz. wäßrigen Lösung der Säure (5 g) Paraldehyd im Überschuß und 2 Tropfen Säure gibt. Erst nach mehrtägigem Stehen schied sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol–Ligroin analysenrein erhalten.

0,1734 g Subst.: 0,4063 g CO_2, 0,1193 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_6$ Ber. C 63,9 H 7,69
Gef. „ 63,92 „ 7,70.

Digitized by Google

Trichlor-äthyliden-bis-γ, γ-dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure, $[C_8H_{11}O_3]_2CH.CCl_3$, schmilzt gegen 143° unter Zersetzung und wird wie die entsprechende Methylenverbindung dargestellt.

0,1184 g Subst.: 0,2040 g CO_2, 0,0543 g H_2O. — 0,1805 g Subst.: 12,5 ccm $^n/_{10}$-NO_3Ag (Faktor 1,004).

$C_{19}H_{23}O_6Cl_3$	Ber.	C 48,92	H 5,21	Cl 24,12
	Gef.	„ 47,00	„ 5,13	„ 24,58.

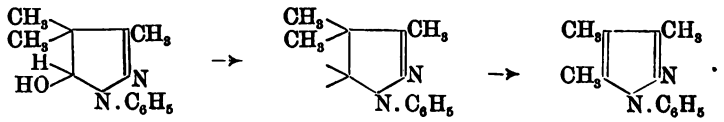
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

Über Wanderungsfähigkeit und Haftfestigkeit organischer Radikale bei der Umwandlung alkylierter Oxypyrazoline;

von *K. v. Auwers* und *F. Dersch.*

(Eingelaufen am 13. März 1928.)

Die bisherigen Untersuchungen verschiedener Forscher über die Wanderungsfähigkeit und Haftfestigkeit organischer Radikale haben neben mancher Übereinstimmung auch starke Widersprüche ergeben. Weitere Versuche sind daher erforderlich, und zwar über möglichst einfache Reaktionen. Bei der Umschau nach solchen wurden wir u. a. auf eine hierher gehörende Beobachtung von Knorr und Jochheim[1]) aufmerksam, nach der durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-oxy-pyrazolin* das *1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol* entsteht.



Erwies es sich, daß diese Reaktion allgemeiner Natur ist, so konnte das Verhalten von 4,4-Dialkyl-phenyl-oxy-

[1]) B. 36, 1275 (1903).

Digitized by Google

pyrazolinen mit anderen — gleichartigen oder verschiedenen — Kohlenwasserstoffresten gegen Schwefelsäure einigen Aufschluß über das in Rede stehende Problem gewähren. Allerdings mußte von vornherein damit gerechnet werden, daß in den Fällen, in denen die Umsetzung nach verschiedenen Richtungen verlaufen konnte, die Trennung und Identifizierung der einzelnen Reaktionsprodukte mehr oder weniger große Schwierigkeiten bereiten würde.

Nachdem wir uns zunächst durch Nacharbeiten von der Richtigkeit des von Knorr und Jochheim mitgeteilten Befundes vergewissert hatten, untersuchten wir das entsprechende 4,4-*Diäthyl*-derivat und stellten fest, daß es sich ebenso verhielt; nur verlief der ganze Prozeß sehr viel schneller.

Aber schon bei der *Dipropyl*-verbindung traten Schwierigkeiten auf. Anfangs schien es zwar, als ob ein Propyl gewandert sei, Kontrollversuche ergaben jedoch, daß nicht, wie erwartet, Wasser, sondern *Propylalkohol* abgespaltet und das *1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol* entstanden war. Ob vielleicht beide Reaktionen nebeneinander hergehen, und es von unkontrollierbaren Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen abhängt, welche von ihnen überwiegt, haben wir nicht festzustellen gesucht.

Noch weniger Glück hatten wir mit dem *Diallyl*-derivat, denn es wurde durch konz. Schwefelsäure in schmierige Produkte verwandelt, aus denen nur sehr geringe Mengen einer pyrazolartigen Substanz herausgeholt werden konnten.

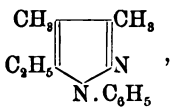
Zu der geplanten Untersuchung eines *Dibenzyl*- und *Diphenyl*-oxy-pyrazolins kam es vorläufig überhaupt nicht, da die Versuche zur Darstellung dieser Substanzen fehlschlugen.

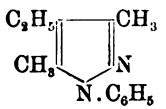
Eingehender haben wir uns mit solchen Phenyl-oxy-pyrazolinen beschäftigt, die in 4-Stellung *zwei verschiedene Alkyle* besitzen, da mit diesem Material unmittelbare Vergleiche je zweier Radikale angestellt werden konnten.

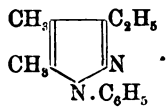
Aus dem 4,4-*Methyl-äthyl*-derivat entstand unter Abspaltung von Wasser ein öliges Produkt von Pyrazol-

Digitized by Google

charakter, das in annähernd quantitativer Ausbeute ein Pikrat vom Schmelzp. 112° lieferte; daneben war in sehr geringer Menge ein zweites Pikrat entstanden, das bei 95° bis 96° schmolz. Die Annahme lag nahe, daß diese Salze zu den Basen A und B gehörten, und es mußte nun festgestellt werden, welche der beiden Formeln dem Hauptprodukt zukam.

A.  ,

B.  ,

C.  .

Der *Körper B* konnte leicht aus 3-Äthyl-acetylaceton und Phenylhydrazin aufgebaut werden. Er schmilzt bei 79—80°, sein Pikrat bei 114,5°; eine Mischung dieses Salzes mit dem Pikrat (112°) schmolz bereits um 100° herum. Darnach war zu vermuten, daß aus dem Oxypyrazolin hauptsächlich die Verbindung A entstanden war.

Um zu dieser Substanz zu gelangen, ließ man Phenylhydrazin auf 1-Propionyl-1-methyl-aceton, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$ einwirken, ein Versuch, den bereits Balbiano[1]) angestellt hat. Hierbei konnte außer der gewünschten Substanz das Pyrazol C entstehen; Balbiano hat daher die Frage nach der Struktur der von ihm erhaltenen Verbindung offen gelassen. Das Reaktionsprodukt war ein Öl, dessen Pikrat für sich und gemischt mit dem Pikrat (112°) bei dieser Temperatur schmolz; auch in ihrer Krystallform stimmten die beiden Präparate überein. Es lag in ihnen also die *Verbindung A* vor. Auch in diesem Fall konnte aus der Mutterlauge in geringer Menge ein zweites Pikrat isoliert werden, das bei 87—94° schmolz und trotz vierfachen Umkrystallisierens diesen unscharfen Schmelzpunkt beibehielt.

Der Vollständigkeit halber wurde auch noch das *Pyrazol C* synthetisiert, indem man aus dem zu diesem Zweck hergestellten α,α-Dimethyl-propionyl-essigester und Phenylhydrazin das 1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-pyrazolon

[1]) G. 23, I, 323 (1893).

Digitized by Google

bereitete, dieses zum Oxypyrazolin reduzierte und die Base mit konz. Schwefelsäure behandelte. Das so unter Wanderung eines Methyls erhaltene Pyrazol war ein Öl; sein Pikrat schmolz bei 110—111° und gab mit den Salzen (112°) und (114,5°) Schmelzpunktsdepressionen.

Da die beiden als Nebenprodukte erhaltenen Pikrate mit keiner der drei reinen Verbindungen übereinstimmten, stellten sie vermutlich Gemische dar, die wegen ihrer geringen Mengen nicht zerlegt werden konnten. Es scheint daher neben dem Pyrazol A, das bei beiden Synthesen fast ausschließlich entstanden war, eine unbedeutende Menge B, bzw. C gebildet worden zu sein. Im ersten Fall könnte als Beimengung auch das Pikrat des möglicherweise durch Abspaltung von Alkohol entstandenen 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazols in Betracht kommen, doch ist diese Frage nebensächlich. Wesentlich ist, daß bei der Umwandlung des Methyläthyl-oxy-pyrazolins so gut wie ausschließlich *Äthyl* gewandert ist.

In entsprechender Weise sollten am *3-Methyl-4,4-äthyl-propyl*-oxyphenyl-pyrazolin die beiden am 4-Kohlenstoff haftenden Alkyle in bezug auf Wanderungsfähigkeit und Bindefestigkeit verglichen werden. Das zugehörige Pyrazolon wurde glatt aus Äthyl-propyl-acetessigester gewonnen, dagegen führte die Reduktion nicht zu einem gut definierten Oxypyrazolin, sondern zu harzigen Produkten. Man verarbeitete sie trotzdem weiter, erhielt aber beim ersten Versuch andere Umwandlungsprodukte als bei einem zweiten. Eine weitere Schwierigkeit lag darin, daß auch die Struktur der zum Vergleich aus verschiedenen 1,3-Diketonen dargestellten Pyrazole unsicher war, da die Umsetzung dieser Ketone mit Phenylhydrazin in verschiedener Richtung verlaufen konnte. Wir gehen daher auf diese Versuche hier nicht näher ein; einige Einzelheiten sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen. Bemerkt sei nur, daß bei einem Versuch Abspaltung des *Propyls* bestimmt erwiesen wurde; ob etwa aus einem anderen Teil des Materials Äthyl ausgetreten war, ließ sich nicht feststellen, ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Da die angedeuteten Schwierigkeiten zum Teil dadurch bedingt waren, daß die in Frage kommenden Pyrazole in 3-, 4- und 5-Stellung drei verschiedene Alkyle enthielten, wiederholte man die Versuche mit dem einfacher zusammengesetzten *1-Phenyl-3,4-diäthyl-4-propyl-5-oxy-pyrazolin.* Bei

Digitized by Google

seiner Umwandlung kamen als Produkte einer Wasserabspaltung und Umlagerung die Pyrazole D und E in Frage.

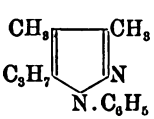
D.

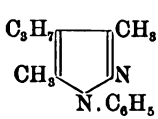
E.

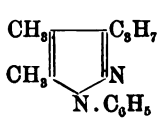
Die Darstellung des Ausgangsmaterials, des α-Äthyl-α-propyl-propionyl-essigesters bot keine Schwierigkeiten; ebenso gelang dessen Überführung in das gewünschte Pyrazolon. Bei der Reduktion entstand zwar wiederum ein schmieriges Produkt, jedoch ließ sich aus ihm ein Pyrazol gewinnen, das in guter Ausbeute ein anscheinend einheitliches Pikrat vom Schmelzp. 103,5—105,5° lieferte. Dasselbe Pikrat erhielt man aus dem Pyrazol, das man zum Vergleich aus Propyl-dipropionyl-methan und Phenylhydrazin bereitet hatte. Hierdurch ist für das fragliche Pyrazol eindeutig die der *Formel D* entsprechende Konstitution erwiesen, und daraus folgt weiter, daß bei der Umwandlung des Oxypyrazolins *Äthyl* gewandert und Propyl an seiner Stelle geblieben ist. Jedensfalls ist dies die Hauptreaktion.

Alle weiteren Versuche wurden mit 1-Phenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazolinen angestellt, die in 4-Stellung neben einem Methyl ein homologes Alkyl, vom Propyl an aufwärts, enthielten.

Aus dem zunächst untersuchten *Methyl-propyl*-derivat sollte nach Abspaltung von Wasser durch Umlagerung entweder die Verbindung F oder G entstehen, von denen man Vergleichspräparate aus passenden 1,3-Diketonen gewann. Das dritte Isomere — H — kam zwar praktisch nicht in Frage, wir stellten es jedoch gleichfalls dar, um an einem weiteren Beispiel die Umwandlung der Oxypyrazoline zu studieren, denn der Körper entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *1-Phenyl-3-propyl-4,4-dimethyl-5-oxy-pyrazolin*

F. 

G. 

H. 

Digitized by Google

Trotz der zum Teil nahe beieinander liegenden Schmelzpunkte ihrer Derivate waren, wie durch Mischschmelzpunkte und Aussehen der Pikrate und Sublimatverbindungen bewiesen wurde, die drei Pyrazole voneinander verschieden. Wider Erwarten war aber das Pikrat, das man aus dem Umwandlungsprodukt des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-oxy-pyrazolins erhielt, mit keinem der drei Pikrate identisch. Es erwies sich schließlich als das Salz des bekannten *1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols*; *Propyl* war also nicht gewandert, sondern *abgespaltet* worden. Die Analysen vom Umwandlungsprodukt sprachen zwar dafür, daß neben jenem Pyrazol auch ein Dimethyl-propyl-phenyl-pyrazol entstanden war, jedoch gelang es nicht, dies durch Isolierung eines entsprechenden Pikrats zu beweisen.

Ganz ähnlich verliefen die Versuche mit dem *Methyl-isopropyl-*, *Methyl-n-butyl-*, *Methyl-allyl-* und *Methyl-benzyl-*derivat. In allen Fällen zeigten die Analysen an, daß Gemische vorlagen. Ihr nie fehlender Bestandteil war das *1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol*; es war also regelmäßig aus einem Teil des Materials der neben Methyl in 4-Stellung befindliche Substituent aus dem Molekül ausgetreten, und zwar bildete dies stets die Hauptreaktion, wie aus der Menge des erhaltenen Pikrats (122,5°) von jenem Pyrazol hervorging. Um die anderen Reaktionsprodukte in den Mischungen zu ermitteln, stellte man die in Betracht kommenden Di- und Tri-alkyl-1-phenyl-pyrazole samt ihren Pikraten und Sublimatverbindungen zum Vergleich dar. Leider waren aber alle Identifizierungsversuche vergeblich, und so bleibt die Frage offen, ob neben der Abspaltung jener höheren Alkyle auch ihre Wanderung stattgefunden hat, und ob in geringem Betrag vielleicht auch Methyl abgespaltet worden ist.

Nur vermutungsweise läßt sich folgendes sagen: Die Pikrate der zweifach alkylierten 1-Phenyl-pyrazole sind im allgemeinen leicht krystallisierende und verhältnismäßig schwer lösliche Substanzen, die in der Regel ohne Mühe und in guter Ausbeute erhalten werden. Die Pikrate der Trialkylderivate sind dagegen meist viel löslicher und scheiden sich nicht selten zunächst ölig aus, so daß ihre Reindarstellung mitunter selbst dann schwierig ist, wenn man von ganz reinen

Digitized by Google

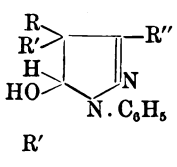
Basen ausgeht. Man wird daher kaum fehlgehen in der Annahme, daß in den Mutterlaugen, die nach Ausscheidung des Dimethyl-phenyl-pyrazol-pikrats übrig blieben, hauptsächlich die Pikrate von dreifach alkylierten Pyrazolen enthalten waren, deren Krystallisation durch die noch vorhandenen Beimengungen verhindert wurde.

Angesichts dieser Unsicherheiten sehen wir davon ab, im experimentellen Teil alle diese Versuche in ihren Einzelheiten zu beschreiben, sondern verweisen in dieser Hinsicht auf die Dissertation des einen von uns. Dagegen finden sich im experimentellen Teil kurze Angaben über die verschiedenen Pyrazole, die zu Vergleichszwecken hergestellt wurden.

Ergebnisse.

Die geplante Untersuchung hat sich weder in dem beabsichtigten Umfang, noch mit der gewünschten Genauigkeit durchführen lassen. Dies wurde nicht nur durch die besprochenen Schwierigkeiten bedingt, sondern rührt zum Teil auch daher, daß sich die Beschaffung der vielen erforderlichen Vergleichspräparate zum Teil sehr mühsam und langwierig gestaltete. Die wesentlichen Ergebnisse sind etwa folgende:

Bemerkenswert ist zunächst die *ungleiche Geschwindigkeit*, mit der die *Umwandlung der Oxypyrazoline* erfolgt. Die nachstehende Tabelle gibt hierüber Aufschluß.



R	R′	R″	Zeit, nach der die Pyrazolinreaktion nicht mehr eintrat
CH_3	CH_3	CH_3, C_2H_5, C_3H_7	45—55 Minuten
C_2H_5	CH_3, C_2H_5	CH_3	2 „
CH_3	C_3H_7	CH_3	3 „
CH_3	C_4H_9	CH_3	$^1/_2$ Stunde
CH_3	C_3H_5	CH_3	0 Minuten
CH_3	C_7H_7	CH_3	70 „
C_2H_5	C_3H_7	CH_3	$1^1/_2$ Stunden
C_3H_7	C_3H_7	CH_3	0 Minuten
C_3H_5	C_3H_5	CH_3	0 „

Digitized by Google

Aus der ersten Zeile der Tabelle ist zu entnehmen, daß, wie zu erwarten war, der in 3-Stellung befindliche Substituent R″ keinen merkbaren Einfluß auf die Reaktion ausübt; es kommt nur auf die Alkyle der *gem.* Gruppe an.

Die oben stehende — kleinere — Gruppe der Tabelle umfaßt die Fälle, in denen, soweit es sich nachweisen ließ, nur Wasser, kein Alkohol, bei der Einwirkung der Schwefelsäure abgespaltet wird. Da es selbstverständlich erscheint, daß nach erfolgter Wasserabspaltung die Neuordnung des Moleküls *sofort* erfolgt, kann der Unterschied im zeitlichen Verlauf der Reaktion bei den beiden Untergruppen nur darauf beruhen, daß die Entziehung von Wasser leichter geschieht, wenn in der benachbarten *gem.* Gruppe Methyl ein- oder zweimal durch Äthyl ersetzt wird. Man könnte dies mit der verschiedenen Valenzbeanspruchung der Radikale in Zusammenhang bringen, denn je stärker die *gem.* Alkyle die Affinität des 4-Kohlenstoffatoms absättigen, um so weniger wird diesem zur Bindung der benachbarten Kohlenstoffatome übrig bleiben; die Elemente des Wassers können daher stärker an das 5-Kohlenstoffatom gefesselt werden. Der sich daraus ergebende Schluß, daß *Äthyl weniger* Affinität vom Kohlenstoff beansprucht als *Methyl,* stimmt mit anderen Tatsachen überein. Ob wirklich die auffallenden Geschwindigkeitsunterschiede der Reaktion auf dem hier angenommenen Grund beruhen, würde sich erst am Verhalten der Homologen mit höheren Alkylen erkennen lassen; bei diesen tritt aber ganz oder zum Teil an Stelle der Abspaltung von Wasser die eines Alkohols, so daß ein unmittelbarer Vergleich nicht möglich ist.

Überdies sind die Zeitunterschiede bei der Umwandlung dieser Homologen fürs erste völlig unerklärlich. Wohl versteht man, daß bei Verbindungen mit dem bekanntermaßen locker haftenden *Allyl* die Reaktion, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, im Augenblick vollendet ist, aber ähnliches sollte man von *Benzyl*-derivaten erwarten, und grade bei einem solchen Körper verläuft die Umsetzung mit besonderer Langsamkeit. Ebenso widerspruchsvoll ist es, daß das *Methyl-propyl-* und das *Dipropyl*-derivat sehr

Digitized by Google

rasch reagieren, während die zwischen ihnen stehende *Äthyl-propyl*-verbindung $1^1/_2$ Stunden zur Vollendung der Umsetzung braucht.

Die Frage, wieweit die Beobachtungen durch irgendwelche Fehler getrübt oder entstellt sein können, läßt sich nicht mit voller Sicherheit beantworten. Da bei Kontrollversuchen, die in manchen Fällen angestellt wurden, der äußere Verlauf der Erscheinungen und Prüfungen stets ungefähr der gleiche war, darf die subjektive Richtigkeit der Beobachtung kaum bezweifelt werden. An sich denkbar wäre es, daß die Pyrazolinreaktion bei einer Verbindung noch deutlich erkennbar wäre, selbst wenn sie nur noch in Spuren vorhanden ist, während sie bei einer anderen durch Beimengungen gestört wird. Es liegt aber kein positiver Grund zu einer solchen Annahme vor, denn sämtliche Oxypyrazoline gaben auch in kleinsten Mengen die charakteristische, beständige, rotviolette Färbung in ausgezeichneter Weise.

Was die *Haftfestigkeit* der einzelnen Radikale betrifft, so ist von den untersuchten Kohlenwasserstoffresten *Methyl* unbedingt am festesten gebunden, denn aus den verschiedenen gemischten *gem.* Gruppen $C<^{CH_3}_{R}$ trat bei unseren Versuchen ausschließlich oder überwiegend R aus. Zu einem zahlenmäßigen Vergleich reichen die Beobachtungen nicht aus, da die Umwandlungsprodukte nicht quantitativ erfaßt und getrennt werden konnten. Immerhin läßt sich sagen, daß *n-Butyl*, *Allyl* und *Benzyl* besonders locker haften, denn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Oxypyrazoline entstanden so große Mengen 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol — als Pikrat isoliert —, daß aus dem allergrößten Teile des Materials jene Radikale abgespaltet worden waren. Für Allyl und Benzyl ist dies nicht überraschend; interessanter ist, daß auch Butyl sich ihnen anschließt. *Äthyl*, *Propyl* und *Isopropyl* stehen in ihrer Bindungsfestigkeit zwischen Methyl und den genannten Radikalen. Dabei scheint zwischen Propyl und Isopropyl kein wesentlicher Unterschied zu bestehen.

Digitized by Google

Von einem Vergleich unserer Beobachtungen mit den Ergebnissen anderer Forscher sehen wir vorläufig ab, da wir zunächst den Abschluß weiterer Versuchsreihen abwarten wollen, die im hiesigen Institut über das gleiche Problem im Gange sind. Nur auf einen Punkt von allgemeinerer Bedeutung möchten wir aufmerksam machen. Bekanntlich hat man aus der Dissoziationsfähigkeit des Hexaphenyläthans und der lockeren Bindung von Atomen und Atomgruppen an Triphenylmethyl auf eine hohe Valenzbeanspruchung des Phenyls geschlossen. Die weitere Entwicklung dieses Gedankens hat dann zu der Vorstellung geführt, daß größerer Affinitätsverbrauch notwendig mit festerer Haftung verbunden sein müsse, man also in der relativen Haftfestigkeit eines Radikals ein Maß für seine Valenzbeanspruchung besitze. Nun haben aber die Untersuchungen von Tiffeneau und seinen Mitarbeitern gezeigt, daß beispielsweise Phenyl trotz seiner starken Valenzbeanspruchung leichter wandert als Radikale von geringerem Affinitätsverbrauch und auch andere Tatsachen beweisen, daß Valenzbeanspruchung und Haftfestigkeit sich nicht zu entsprechen brauchen.[1]) Es wäre jedoch falsch, nun etwa den umgekehrten Schluß ziehen zu wollen, daß Affinitätsverbrauch und Wanderungsfähigkeit regelmäßig in einem gewissen Gegensatz zueinander ständen, denn bei bestimmten Körpergruppen hat Tiffeneau z. B. für Alkyle das Gegenteil festgestellt.

Noch verwickelter wird die Sachlage dadurch, daß auch zwischen *Haftfestigkeit* und *Wanderungsfähigkeit* nicht die einfache Beziehung besteht, die man erwarten sollte, denn ein Radikal kann leichter abgespaltet werden als ein anderes und trotzdem weniger leicht wandern als dieses. Dies gilt nach unseren Beobachtungen bei den hier untersuchten Verbindugen, z. B. für *Äthyl* und *Propyl*. Sicher festgestellt wurde, daß Propyl schwerer als Äthyl wandert, aber es tritt allem Anschein nach leichter aus dem Molekül aus wenn dies auch bis jetzt noch nicht mit der gleichen Sicherheit behauptet werden kann. Dazu paßt die Tatsache, daß

[1]) Auwers, B. 57, 1051 (1924).

Digitized by Google

wir bei allen Umwandlungen von Oxypyrazolinen bisher niemals eine Abspaltung von *Methyl* oder *Äthyl* unzweifelhaft feststellen konnten, diese beiden Radikale aber zugleich die einzigen sind, die sich in diesen Verbindungen als wanderungsfähig erwiesen.

Es ist nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich, daß dieser Unterschied zwischen Wanderungsfähigkeit und Neigung zur Abspaltung nicht in voller Schärfe besteht, denn die Produkte der Nebenreaktionen sind, wie bemerkt, bisher nicht aufgeklärt worden. Aber Ähnliches ist auch auf anderen Gebieten beobachtet worden. Beispielsweise spielt bei den Umwandlungen der N-Acylderivate von Pyrazolen und Indazolen die Haftfestigkeit der Säurereste ebenfalls eine Rolle, indem besonders lose gebundene Acyle nicht an das benachbarte Stickstoffatom wandern, sondern aus dem Molekül verschwinden.

Aus den gesamten, bisher vorliegenden Forschungen über Haftfestigkeit geht bereits deutlich hervor, daß es eine absolute, für alle Fälle geltende Haftfestigkeitsreihe nicht geben kann, da die Stärke der Bindung nicht einseitig von der Natur des Radikals abhängt, sondern auch von der Art des Elementes, mit dem es verbunden ist. Beispielsweise scheint sich aus unseren Beobachtungen für die Haftfestigkeit von Alkylen am *Kohlenstoff* ungefähr die umgekehrte Reihenfolge zu ergeben, wie diejenige, die für ihre Bindung an *Stickstoff* gilt. Ferner hat Meisenheimer[1]) festgestellt, daß für den Verlauf einer Abspaltungsreaktion auch die Natur des Elementes oder der Atomgruppe von Bedeutung ist, mit dem oder der zusammen ein Radikal aus einem Molekül austritt. Eine Summe von Faktoren, von denen hier nur einige kurz angedeutet werden konnten, wirkt also bei den verschiedenen Wanderungs- und Abspaltungsvorgängen zusammen, und es wird noch vieler Arbeit bedürfen, um auf diesem Wege klarere Vorstellungen über die Affinitätsverhältnisse der Radikale zu gewinnen.

Herrn R. Stoermer, der uns einige Pyrazolpräparate

[1]) A. **449**, 217 (1926).

Digitized by Google

für Identifizierungszwecke zur Verfügung stellte, danken wir herzlich für diese freundliche Unterstützung.

Experimenteller Teil.

Nachdem im allgemeinen Teil ein Überblick über den Gang der Untersuchung gegeben ist, genügt es hier, Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Verbindungen, nach Körpergruppen geordnet, kurz zu beschreiben. Zum Schluß sind die Beobachtungen über die Umwandlung von Oxypyrazolinen in Pyrazole zusammengestellt.

I. Pyrazolone.

Diese Verbindungen wurden in bekannter Weise aus den entsprechenden substituierten β-Ketonsäureestern und Phenylhydrazin dargestellt. Auf die Reinigung der Ester wurde besondere Sorgfalt verwendet; so wurden bei der Herstellung der Verbindungen mit zwei verschiedenen Alkylen die primären Monoalkylderivate durch Schütteln mit Ammoniak von unverändertem Ausgangsmaterial befreit und dann über ihre Natriumsalze gereinigt, während den dialkylierten Substanzen durch Schütteln mit Natronlauge etwa noch beigemengtes Monoderivat entzogen wurde. Zur Überführung in die Phenylhydrazone erwärmte man meist die Ketoester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, bis kein Phenylhydrazin mehr nachzuweisen war. Die Umwandlung in die Pyrazolone geschah meist durch Erhitzen auf 180°; das Ende der Reaktion erkannte man daran, daß eine Probe beim Kochen mit konz. Salzsäure kein Phenylhydrazin mehr abspaltete. Für Farbreaktionen gilt folgende Regel: Pyrazolone mit 2 Substituenten in 4-Stellung geben mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine tiefe Blaufärbung, die jedoch nur kurze Zeit — etwa $^1/_2$ Minute — andauert und beim Verdünnen mit Wasser sofort verschwindet. Ist nur *ein* Alkyl vorhanden, so tritt nur eine schwache grünlichblaue Färbung auf, die ebenso unbeständig ist. Bei Pyrazolonen ohne 4-Substituenten wurden gar keine Färbungen beobachtet.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolon-(5).

22 g n-Propyl-acetessigester und 13,8 g Phenylhydrazin erhitzte man im Ölbad erst auf 100°, dann auf 160°. Das anfangs harzige Produkt wurde mit Äther verrieben und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmelzp. 101—102°. In Äther sehr schwer löslich.

0,1040 g Subst.: 11,9 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,2.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-pyrazolon-(5).

Aus 5,7 g Isopropyl-acetessigester und 3,5 g Phenylhydrazin erhielt man 6,2 g eines sehr zähen Öles, das unter 15 mm Druck bei 186—190° siedete. Beim Verreiben mit Äther erstarrte das Destillat zu kleinen Plättchen, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 116—117°. Sehr schwer löslich in Äther.

0,0855 g Subst.: 9,8 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,3.

1-Phenyl-3-methyl-4-butyl-pyrazolon-(5).

Durch Erhitzen von 18,6 g n-Butyl-acetessigesters mit 10 g Phenylhydrazin gewann man 9 g eines schwach gelb gefärbten, sehr zähen Öles vom Siedep.$_{16}$ 210°. Man verrieb es mit Aceton, wodurch es erstarrte, und krystallisierte den Stoff aus Aceton um. Weiße Prismen vom Schmelzp. 93,5—94,5°.

0,1124 g Subst.: 12,1 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,2.

1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-pyrazolon-(5).

Wurde nach der Vorschrift von Knorr[1]) aus Dimethyl-acetessigester und Phenylhydrazin gewonnen. Schmelzp. 54°. Siedep.$_{750}$ 300° bis 303°; Siedep.$_{12}$ 158—160°.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5).

8,6 g Methyl-äthyl-acetessigester und 5,4 g Phenylhydrazin lieferten 6 g reines Pyrazolon. Das schwach gelbliche Öl erstarrte in einer Kältemischung zu federartig angeordneten Nadeln, die sich aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisieren ließen. Schmelzp. 25,5—27,5°. Sehr leicht löslich. Siedep.$_{760}$ 301°; Siedep.$_{12}$ 163—165°.

0,1042 g Subst.: 12,0 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,0.

[1]) A. 238, 166 (1887).

Digitized by Google

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-pyrazolon-(5).

Aus 31 g Methyl-n-propyl-acetessigester und 18 g Phenylhydrazin erhielt man 40 g eines gelblichen, zähen Öles von tabakartigem Geruch, das unter 13 mm Druck bei 185—189° siedete.

0,1106 g Subst.: 11,8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,2.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-isopropyl-pyrazolon-(5).

Als 17,3 g Methyl-isopropyl-acetessigester[1]) und 11 g Phenylhydrazin auf 100° erwärmt wurden, entstand das *Phenylhydrazon* des Esters, das man zur Reinigung mit Äther auskochte. Große, weiße Prismen vom Schmelzp. 111—113°.

0,0930 g Subst.: 8,5 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{16}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,5.

Durch mehrstündiges Erwärmen auf 180° wurde das Hydrazon in das *Pyrazolon* verwandelt. Es stellte anfangs ein gelbes, zähes Öl dar, das im Laufe von einigen Monaten zu einer schmierigen Krystallmasse erstarrte. Da es nicht gelang, das Produkt umzukrystallisieren, reinigte man es durch Abpressen auf Ton und Waschen mit Petroläther, jedoch blieb der Schmelzpunkt unscharf zwischen 66° und 75°.

0,0501 g Subst.: 5,5 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,5.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-butyl-pyrazolon-(5).

Aus 20 g Methyl-n-butyl-acetessigester[2]) und 10,8 g Phenylhydrazin erhielt man 16 g Pyrazolon. Schwach gelbes, tabakartig riechendes Öl vom Siedep.$_{20}$ 205°.

0,0909 g Subst.: 9,4 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{15}H_{20}ON_2$ Ber. N 11,5 Gef. N 11,5.

$d_4^{16,1} = 1{,}0425$. — $d_4^{20} = 1{,}039$. — $n_\alpha = 1{,}53519$, $n_{He} = 1{,}54023$, $n_\beta = 1{,}55339$ bei 16,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5385$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{20}O''^{N}-N=C\,C-N-CO$ ╒ (244,18)		71,30	71,78	1,59
	Gef.	72,94	73,51	2,06
	EM	+1,64	+1,73	+0,47
	EΣ	+0,67	+0,71	+30%

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-allyl-pyrazolon-(5).

Aus 37,7 g Methyl-allyl-acetessigester und 22,1 g Phenylhydrazin wurden 25 g Pyrazolon gewonnen. Hellgelbes, dickes Öl vom Siedepunkt$_{12}$ 189°.

[1]) van Romburgh, R. 5, 231 (1886).

[2]) Powell, Am. Soc. 46, 2517 (1924).

Digitized by Google

0,1914 g Subst.: 20,9 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3.

$d_4^{16,7} = 1,0708$. — $d_4^{20} = 1,068$. — $n_\alpha = 1,54995$, $n_{He} = 1,55564$, $n_\beta = 1,56978$ bei 16,7°. — $n_{He}^{20} = 1,5542$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O''^{N-N=C\,C-N-CO}$ F. (228,15)	66,20	66,69	1,61
Gef.	67,87	68,45	2,01
EM	+1,67	+1,76	+0,40
EΣ	+0,73	+0,77	+25%

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-pyrazolon-(5).

23,4 g Methyl-benzyl-acetessigester[1]) und 10,8 g Phenylhydrazin wurden im Ölbad erst auf 100° und dann auf 160° erhitzt. Das harzige Reaktionsprodukt wurde beim Verreiben mit Alkohol fest und ließ sich daraus umkrystallisieren. Ausbeute an reiner Substanz: 15 g. Weiße Prismen vom Schmelzp. 81—82°. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat gibt dieses Pyrazolon nicht die charakteristische Blaufärbung, wird aber in alkoholischer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure und einige Tropfen Bichromatlösung violett gefärbt.

0,0590 g Subst.: 0,1678 g CO_2, 0,0366 g H_2O. — 0,0588 g Subst.: 0,1676 g CO_2, 0,0350 g H_2O. — 0,0672 g Subst.: 6,1 ccm N (17°, 745 mm). — 0,0562 g Subst.: 5,1 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}ON_2$	Ber.	C 77,7	H 6,5	N 10,1
	Gef.	„ 77,6, 77,7	„ 6,9, 6,7	„ 10,3, 10,3.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthyl-pyrazolon-(5).

20 g Diäthyl-acetessigester und 11,6 g Phenylhydrazon wurden auf dem Wasserbad bis zur Vollendung der Hydrazonbildung erwärmt; dann erhitzte man noch 4½ Stunde auf 180° und rektifizierte das Produkt im Vakuum. Das hellgelbe Öl ging bei 311° über und erstarrte zu Krystallbüscheln, die man auf Ton abpreßte und aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisierte. Ausbeute: 15 g. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 51—52°. $Siedep._{11}$ 170°. Sehr leicht löslich.

0,1030 g Subst.: 11,1 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,5.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-pyrazolon-(5).

Wurde analog dem vorhergehenden Präparat aus 25 g Äthyl-n-propyl-acetessigester und 13,5 g Phenylhydrazin dargestellt. Ausbeute: 23,5 g. Zähes, gelbliches Öl vom $Siedep._{12}$ 181°.

---

[1]) Conrad u. Bischoff, A. 204, 180 (1880).

Digitized by Google

0,1210 g Subst.: 12,0 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{15}H_{20}ON_2$ Ber. N 11,5 Gef. N 11,2.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-pyrazolon-(5).

Aus 23 g Di-n-propyl-acetessigester und 11,6 g Phenylhydrazin wurde das Pyrazolon in einer Ausbeute von 55 Proc. d. Th. gewonnen. Gelbliches Öl vom Siedep.$_{12}$ 184°.

0,2418 g Subst.: 23,2 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{16}H_{22}ON_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 10,6.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-diallyl-pyrazolon-(5).

Wurde analog aus Diallyl-acetessigester dargestellt. Dickes, gelbes Öl vom Siedep.$_{11}$ 192°.

0,0972 g Subst.: 9,2 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$ Ber. N 11,0 Gef. N 10,9.

1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5).

Um zu diesem Körper zu gelangen, methylierte man zunächst Propionylessigester, den man nach der Vorschrift von Willstätter und Clarke[1]) dargestellt hatte, in der üblichen Weise. Aus 54,2 g Ester, 53,5 g Jodmethyl und 8,6 g Natrium in Methylalkohol erhielt man 33,4 g reinsten *Propionyl-propionsäure-äthylester.* Sein Siedepunkt lag bei 199°; für Präparate, die aus Propionsäureester und Natrium gewonnen wurden, liegen ähnliche Siedepunktsangaben vor.[2]) Unter 15 mm Druck siedete die Substanz bei 83°.

Zur Einführung eines zweiten Methyls ließ man zu einem siedenden Gemisch von 16 g Propionyl-propionsäureester und 16 g Methyljodid langsam eine Lösung von 2,13 g Natrium in Alkohol tropfen. Als nach 3—4 Stunden die Methylierung beendigt war, arbeitete man in der gebräuchlichen Weise auf, schüttelte das Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung mit 3,5-proc. Natronlauge durch und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Der *α,α-Dimethyl-propionyl-essigsäure-äthylester* ist ein farbloses Öl von fruchtartigem Geruch und siedet unter 15 mm Druck bei 83°. Das Ausbleiben der Enolreaktion mit Eisenchlorid zeigte die Reinheit des Präparats an.

0,1391 g Subst.: 0,3196 g CO_2, 0,1182 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3$ Ber. C 62,8 H 9,4
Gef. „ 62,7 „ 9,5.

---

[1]) B. 47, 298 (1914).

[2]) Hellon u. Oppenheim, B. 10, 699 (1877); Sabbatani, C. 1897, I, 904.

Digitized by Google

17,2 g dieses Esters und 10,8 g Phenylhydrazin lieferten 10 g *Pyrazolon*, das ein gelbes Öl ist und unter 11 mm Druck bei 177°, unter gewöhnlichem Druck bei 310° siedet.

0,1686 g Subst.: 19,7 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,0.

1-Phenyl-3,4-diäthyl-4-propyl-pyrazolon-(5).

37,3 g Propionyl-essigester, 38 g Propylbromid und 5,9 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol wurden mehrere Stunden zusammen gekocht. Man erhielt 37—38 g reinen *α-Propyl-propionyl-essigsäure-äthylester*, der als farbloses, angenehm riechendes Öl unter 30 mm Druck bei 127° siedete. Mit Eisenchlorid Violettfärbung.

0,1066 g Subst.: 0,2526 g CO_2, 0,0956 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_3$ Ber. C 64,5 H 9,7
Gef. „ 64,6 „ 10,0.

Aus 36,8 g dieses Esters, 36 g Äthyljodid und 4,5 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol gewann man 30 g *α-Äthyl-α-propyl-propionyl-essigsäure-äthylester*. Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedepunkt$_{40}$ 138—142°.

0,1402 g Subst.: 0,3448 g CO_2, 0,1316 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_3$ Ber. C 67,2 H 10,4
Gef. „ 67,1 „ 10,5.

20,5 g dieses Esters und 10 g Phenylhydrazin gaben 8,5 g *Pyrazolon*. Schwach gelb gefärbtes, zähes Öl von tabakartigem Geruch. Siedepunkt$_{30}$ 203—208°.

0,0924 g Subst.: 8,8 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{16}H_{22}ON_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 10,6.

$d_4^{19,5} = 1,0352$. — $d_4^{20} = 1,035$. — $n_\alpha = 1,54083$, $n_{He} = 1,54634$, $n_\beta = 1,56018$ bei 19,5°. — $n_{He}^{20} = 1,5461$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{22}O''\,{}^{N-N=C\,C-N-CO}{}_{\sqsubset_3}$ (258,20)		75,91	76,40	1,66
	Gef.	78,36	79,02	2,31
	EM	+2,45	+2,62	+0,65
	EΣ	+0,95	+1,02	+39%

1-Phenyl-3-propyl-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5).

35 g n-Butyryl-essigsäure-äthylester, der nach Blaise[1]) und Wahl[2]) dargestellt worden war, 40 g Methyljodid und 5,1 g Natrium in absolutem Methylalkohol lieferten 21,7 g *α-Methyl-n-butyrylessigsäure-äthylester*. Das Präparat ging unter 38 mm Druck zwischen 115°

[1]) C. r. 132, 978 (1901). [2]) C. r. 152, 95 (1911).

Digitized by Google

und 121° über. Hamonet[1]), der möglicherweise denselben Körper auf anderem Wege gewonnen hat, fand den Siedepunkt seines Präparats unter gewöhnlichem Druck bei 207—209°.

Aus 21,7 g des genannten Esters, 30 g Methyljodid und 2,9 g Natrium in absolutem Methylalkohol erhielt man 14 g reinen *α,α-Dimethyl-n-butyrylessigsäure-äthylester*, der unter 15 mm Druck bei 99° bis 104° siedete. Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Keine Reaktion mit Eisenchlorid.

0,0964 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0826 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_3$	Ber. C 64,5	H 9,7
	Gef. „ 64,3	„ 9,6.

14 g dieses Esters und 8,1 g Phenylhydrazin gaben 9 g *Pyrazolon*. Schwach gelbliches, zähes Öl vom Siedep.$_{30}$ 205°.

0,1450 g Subst.: 15,9 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,2.

Versuch zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4,4-dibenzyl-pyrazolon-(5).

Dibenzyl-acetessigester gewann man in guter Ausbeute und reinem Zustande, als man eine alkoholische Natriumäthylatlösung zu einem siedenden Gemisch äquimolekularer Mengen von Monobenzyl-acetessigester und Benzylchlorid tropfen ließ, während nach dem gewöhnlichen Alkylierungsverfahren hauptsächlich *Dibenzyl-essigester* entstand

Giua[2]) ist es nicht gelungen, Dibenzyl-acetessigester mit Phenylhydrazin zur Umsetzung zu bringen. Als wir jedoch die Komponenten — 5,2 g Ester und 1,8 g Hydrazin — 1½ Tage auf 140° erhitzten, entstand ein harziges Produkt, das sich als ein *Phenylhydrazon* erwies. Im Laufe von 8 Tagen erstarrte das Harz zu einer krystallinischen Masse, die auf Ton abgepreßt, mit Alkohol verrieben und dann mehrfach aus diesem Mittel umkrystallisiert wurde. Derbe, weiße Krystalle vom Schmelzp. 112—113°. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Bichromat keine Blaufärbung.

0,1422 g Subst.: 0,4052 g CO_2, 0,0862 g H_2O. — 0,1438 g Subst.: 9,2 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{26}H_{28}O_2N_2$	Ber. C 78,0	H 7,1	N 7,0
	Gef. „ 77,7	„ 6,8	„ 7,1.

Alle Versuche, den Körper in ein Pyrazolon zu verwandeln, blieben erfolglos. Auch gegen verseifende Mittel war er sehr widerstandsfähig; erst durch Kochen mit der Schlenkschen Mischung von 3 Teilen Eisessig und 1 Teil 60-proc. Schwefelsäure wurde das Hydrazon gespaltet.

Um auf anderem Wege zu dem gewünschten Pyrazolon zu ge-

[1]) Bl. [3] 2, 346 (1889). [2]) G. 46, II, 62 (1916).

Digitized by Google

langen, kochte man eine Lösung von 5 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5), 4 g Benzylchlorid und 0,6 g Natrium in absolutem Alkohol bis zur neutralen Reaktion. Bei der Aufarbeitung erhielt man schließlich eine Verbindung, die aus Alkohol in weißen Prismen krystallisierte, bei 139—140° schmolz und den für ein *Dibenzylderivat* berechneten Stickstoffgehalt besaß.

0,0586 g Subst.: 4,3 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{24}H_{22}ON_2$ Ber. N 7,9 Gef. N 8,2.

Ob der Körper die gewünschte Struktur besitzt, bleibt zunächst noch offen, denn zu einer eingehenderen Untersuchung sind wir noch nicht gekommen.

II. Oxypyrazoline.

Die Reduktion des 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-pyrazolons nach Knorr und Jochheim[1]) durch Natrium in siedender alkoholischer Lösung verlief nicht befriedigend, denn auch bei langer Einwirkung war immer noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, und aus dem Reaktionsgemisch ließen sich nur durch oftmaliges Umkrystallisieren geringe Mengen Oxypyrazolin gewinnen. Erheblich bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn man statt des gewöhnlichen Alkohols *Amylalkohol* anwandte und in kleinem Maßstab arbeitete. Im allgemeinen wurde daher für die Reduktion der Pyrazolone folgende Arbeitsweise eingehalten:

In eine Lösung von 2 g Pyrazolon in siedendem, trocknem Amylalkohol trägt man allmählich 10 g Natrium ein, bläst nach vollendeter Auflösung den Alkohol mit Wasserdampf ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, trocknet und verjagt den Äther. Die Vollständigkeit der Reduktion erkennt man an dem Ausbleiben der oben erwähnten Pyrazolonreaktion. Die Oxypyrazoline ihrerseits geben in verdünnter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat, Ferrichlorid, Nitrit, eine rotviolette Färbung, die lange bestehen bleibt.

Die im folgenden angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf 2 g Ausgangsmaterial.

---

[1]) B. 36, 1275 (1903).

Digitized by Google

1-Phenyl-3, 4, 4-trimethyl-5-oxy-pyrazolin.

Schmelzpunkt — 118° — und sonstige Eigenschaften entsprachen der von Knorr gegebenen Beschreibung. Ausbeute: 1,3 g.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-4-äthyl-5-oxy-pyrazolin.

Weiße Prismen aus Ligroin (Siedep. 70°). Schmelzp. 97—98°. Ausbeute: 0,8 g.

0,0716 g Subst.: 8,1 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{13}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,8 Gef. N 12,9.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-4-propyl-5-oxy-pyrazolin.

Weiße Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 98°. Ausbeute: 0,7 g.

0,0612 g Subst.: 6,5 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,2.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-4-n-butyl-5-oxy-pyrazolin.

Farblose Rhomboeder aus Ligroin. Schmelzp. 104,5—106°. Ausbeute: 1 g.

0,0608 g Subst.: 6,3 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{15}H_{22}ON_2$ Ber. N 11,4 Gef. N 11,6.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-4-allyl-5-oxy-pyrazolin.

Aus dem anfangs schmierigen Produkt schieden sich im Laufe von 3 Wochen Krystalle aus, die man auf Ton abpreßte und aus Ligroin umkrystallisierte. Die weißen Prismen schmolzen bei 95,5° bis 97,5°, also fast bei der gleichen Temperatur wie das entsprechende Propylderivat, so daß man zunächst dachte, bei der Reduktion des Allyl-pyrazolons sei auch die Allylgruppe in Mitleidenschaft gezogen. Die Schmelzpunktsdepression bei einem Gemisch der beiden Präparate und Analysen bewiesen jedoch, daß der Körper ein Allylderivat war.

0,0970 g Subst.: 0,2597 g CO_2, 0,0700 g H_2O. — 0,0854 g Subst.: 0,2280 g CO_2, 0,0612 g H_2O.

$C_{14}H_{18}ON_2$	Ber.	C 73,0	H 7,9
	Gef.	„ 73,0, 72,8	„ 8,1, 8,0.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-4-benzyl-5-oxy-pyrazolin.

Auch in diesem Fall wurde das Reduktionsprodukt erst allmählich fest, worauf man es aus Ligroin umkrystallisierte. Weiße Prismen vom Schmelzp. 121°. Die Ausbeute war sehr schlecht.

0,0434 g Subst.: 3,9 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{18}H_{20}ON_2$ Ber. N 10,0 Gef. N 10,1.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthyl-5-oxy-pyrazolin.

Das zunächst ölige Reduktionsprodukt erstarrte beim Verreiben mit niedrigsiedendem Petroläther krystallinisch und wurde einmal aus Ligroin umkrystallisiert. Weiße Prismen vom Schmelzp. 94—95°. Ausbeute: 0,6 g.

0,0811 g Subst.: 8,7 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,1.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-5-oxy-pyrazolin.

Weiße Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 87—89,5°. Ausbeute: 0,4 g.

0,0640 g Subst.: 6,4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{16}H_{24}ON_2$ Ber. N 10,8 Gef. N 11,1.

1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-5-oxy-pyrazolin.

Weiße Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 78,5—79,5°. Ausbeute: 0,8 g.

0,0737 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{13}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,8 Gef. N 13,0.

1-Phenyl-3-propyl-4,4-dimethyl-5-oxy-pyrazolin.

Weiße Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 85—86°. Ausbeute: 0,8 g.

0,0968 g Subst.: 10,6 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,2.

Das 3,4-Dimethyl-4-isopropyl-, das 3-Methyl-4-äthyl-4-propyl- und das 3,4-Diäthyl-4-propylderivat des 1-Phenyl-5-oxy-pyrazolins konnten nicht in reinem Zustand erhalten werden.

III. Pyrazole.

In diesem Abschnitt wird eine Reihe von Pyrazolen beschrieben, die zu Vergleichszwecken nötig waren. Sie wurden entweder aus passenden 1,3-Diketonen und Phenylhydrazin oder durch Erhitzen der entsprechenden Pyrazolone mit Phosphortribromid und etwas gelbem Phosphor auf 200° [1]) gewonnen. Alle besaßen den charakteristischen Pyrazolgeruch.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol.

Aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolon. Farbloses Öl, das unter 15 mm Druck unscharf zwischen 155° und 164° überging.

[1]) Vgl. Stoermer, A. 352, 330 (1907).

Digitized by Google

0,1061 g Subst.: 12,8 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 13,8.

Das *Pikrat* krystallisierte aus Alkohol in hellgelben, langen Prismen und schmolz bei 111—112,5°. Die *Sublimatverbindung*, die in alkoholischer Lösung dargestellt wurde, schmolz unscharf unter Zersetzung bei ungefähr 180°. Leicht löslich in Alkohol. Das *Chlorhydrat*, das durch langsames Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der Base gewonnen wurde, ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, das zwischen 84° und 91° schmolz. Das *Bromhydrat* verhielt sich ähnlich.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-pyrazol.

6 g Pyrazolon, 5 g Phosphortribromid und 1 g Phosphor wurden 24 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Man erhielt 2 g eines farblosen Öls, das unter 15 mm Druck bei 160—165° siedete.

0,1004 g Subst.: 12,7 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,3.

Pikrat: Hellgelbe, lange Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 100,5° bis 101,5°.

Bromhydrat: Hygroskopisches, weißes Pulver, das bei 144° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmolz.

0,0864 g Subst.: 0,0582 g AgBr.

$C_{18}H_{17}N_2Br$ Ber. Br 28,4 Gef. Br 28,7.

1-Phenyl-3-methyl-4-butyl-pyrazol.

Aus 5 g Pyrazolon erhielt man 1,4 g Pyrazol. Farbloses Öl vom Siedep.$_{16}$ 170°.

0,1037 g Subst.: 12,2 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,4.

Pikrat: Hellgelbe, flache, rhombische Gebilde aus Alkohol. Schmelzpunkt 90—93°.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol.

20 g Pyrazolon, 38 g Phosphortribromid, das, wie erst nachträglich festgestellt wurde, durch Benzol verunreinigt war, und 2 g gelber Phosphor wurden 24 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Als das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf behandelt wurde, ging ein farbloses Öl über, das unscharf zwischen 130° und 140° siedete. Mit Pikrinsäure erhielt man aus ihm ein in Alkohol schwer lösliches Salz, das in flachen, gelben Tafeln krystallisierte und bei 186—187° schmolz. Seine Zugehörigkeit konnte nicht ermittelt werden. Neben ihm war in ungefähr gleicher Menge ein leicht lösliches Pikrat entstanden, das bei 66° zu schmelzen begann und mit einem Präparat von reinem

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (Schmelzp. 72—73°) keine Schmelzpunktserniedrigung erlitt. Aus einem Teil des Ausgangsmaterials war somit Benzyl abgespaltet worden.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ein gelbliches Öl isoliert, das unter 14 mm Druck bei 220° siedete und nach einiger Zeit erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 62—63°, desgleichen der Mischschmelzpunkt mit einem Stoermerschen Präparat von reinem *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol*, das bei derselben Temperatur schmolz. Auch eine Stickstoffbestimmung bewies die Natur des Körpers.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthyl-pyrazol

Die Umsetzung von 1-Propionyl-1-methyl-aceton, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$, (7,5 g) und Phenylhydrazin (6,3 g) erfolgte unter lebhafter Selbsterwärmung und wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad vollendet. Ausbeute: 8 g. Gelbes Öl vom Siedep. 283°. Siedepunkt$_{12}$ 150°; die Angabe von Balbiano[1]): Siedep.$_{75}$ 150° beruht vielleicht auf einem Schreib- oder Druckfehler.

Als 2 g Pyrazol und 2,29 g Pikrinsäure in Methylalkohol zusammengegeben wurden, schieden sich bald darauf 3 g des *Pikrats* der obengenannten Base aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 112° schmolz. Aus der Mutterlauge erhielt man 0,5 g eines Pikrats, das zwischen 87° und 94° schmolz und diesen unscharfen Schmelzpunkt trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus verschiedenen Mitteln beibehielt. Vermutlich war es ein Gemisch der Pikrate der beiden isomeren Dimethyl-äthyl-phenyl-pyrazole, die aus dem Propionyl-methyl-aceton entstehen können.

Die *Sublimatverbindung* des Hauptprodukts bildete unscheinbare, weiße Krystalle und schmolz bei 108—110° zu einer etwas trüben Flüssigkeit zusammen.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-äthyl-pyrazol.

Das Pyrazol, das aus Äthyl-acetylaceton gewonnen wurde, ging mit Wasserdampf als Öl über, erstarrte bald zu kleinen Büscheln und wurde aus Ligroin (Siedep. 70°) umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 79—80°. Siedep.$_{15}$ 159°.

0,0991 g Subst.: 0,2833 g CO_2, 0,0726 g H_2O. — 0,1510 g Subst. 18,8 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{12}H_{16}N_2$	Ber.	C 77,9	H 8,0	N 14,0
	Gef.	„ 78,0	„ 8,2	„ 14,1.

Pikrat: Kleine Blättchen aus Alkohol oder Äther. Schmelzpunkt 114,5—115°.

[1]) G. 23, I, 324 (1893).

Digitized by Google

Sublimatverbindung: Kleine, weiße Prismen vom Schmelzp. 135° bis 139°.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-diäthyl-pyrazol.

Aus 10,4 g 1-Propionyl-1-äthyl-aceton, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.C_2H_5$[1]), und 7,9 g Phenylhydrazin erhielt man 11 g Pyrazol. Schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedep.$_{17}$ 170°.

0,1110 g Subst.: 13,3 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,4.

Pikrat: Leuchtend gelbe, derbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 89,5—90,5°.

Sublimatverbindung: Weiße, kleine Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 142,5—143,5°.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-propyl-pyrazol.[2])

Eine Mischung von 4,2 g 1-n-Butyryl-1-äthyl-aceton, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.C_3H_7$, das nach Morgan, Drews und Porter[3]) aus Butyron und Essigester gewonnen und über das Kupfersalz gereinigt worden war, und 2,9 g Phenylhydrazin trübte sich nach 2 Minuten unter Selbsterwärmung. Erhalten wurden 4 g Pyrazol, das ein gelbliches Öl vom Siedep.$_{12}$ 175° ist.

0,1086 g Subst.: 0,3145 g CO_2, 0,0832 g H_2O. — 0,0542 g Subst.: 5,8 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{15}H_{20}N_2$	Ber.	C 78,9	H 8,8	N 12,3
	Gef.	„ 79,0	„ 8,6	„ 12,3.

Als man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Pyrazol und Pikrinsäure 24 Stunden stehen ließ, erhielt man in fast quantitativer Ausbeute ein safrangelbes Pikrat. Löste man das Salz in Alkohol und kühlte in einer Kältemischung ab, so fiel ein Niederschlag aus, der zwischen 53° und 65° schmolz; erhitzte man aber die Verbindung einige Minuten auf 100°, so schmolz die wiedererstarrte Substanz bei 84—85°. Der gleiche Schmelzpunkt wurde erreicht, wenn man das niedrigschmelzende Produkt einen Tag liegen ließ. Dagegen wurde die Verbindung mit dem niedrigen Schmelzpunkt zurückerhalten, als man den Körper (84—85°) 3 Minuten in Alkohol kochte und die Lösung dann krystallisieren ließ.

Sublimatverbindung: Kleine, prismatische Kryställchen vom Schmelzp. 126—127°.

---

[1]) Morgan, Soc. **125**, 757 (1924).

[2]) Diese Formulierung beruht auf der Annahme, daß das Phenylhydrazin, wie bei ähnlichen Verbindungen, hauptsächlich an der neben Methyl befindlichen Carbonylgruppe angegriffen habe.

[3]) B. **58**, 338 (1925).

Digitized by Google

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-propyl-pyrazol.

3,5 g 3-n-Propyl-acetyl-aceton und 2,7 g Phenylhydrazin lieferten 2,5 g reines Pyrazol. Gelbliches Öl vom Siedep.$_{11}$ 166°.

0,0842 g Subst.: 9,4 ccm N (18°, 757 mm). — 0,0846 g Subst.: 9,7 ccm (13°, 735 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 12,8, 13,0.

Pikrat: Mattgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 99—100°.
Sublimatverbindung: Wasserhelle, tetragonale Bipyramiden. Schmelzp. 127,5—128,5°.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-propyl-pyrazol.[1])

Das Natriumsalz des Butyryl-acetons behandelte man mit Jodmethyl und setzte 2,4 g des entstandenen Methyl-butyryl-acetons[2]), $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_3H_7$, mit 1,8 g Phenylhydrazin um. Das *Pyrazol* ist ein gelbliches Öl. Siedep.$_{33}$ 190—192°; Siedep.$_{11}$ 160°.

0,0792 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 12,9.

Das, in fast quantitativer Ausbeute gewonnene, *Pikrat* bildet lange, leuchtend gelbe Nadeln und schmilzt bei 75—76°.
Sublimatverbindung: Weiße Prismen vom Schmelzp. 102—104°.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-5-äthyl-pyrazol.[1])

1-Propyl-1-propionyl-aceton[3]) (3,12 g) und Phenylhydrazin (2,1 g) reagierten unter Selbsterwärmung miteinander. Da das Pyrazol mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist, wurde es durch Vakuumdestillation gereinigt. Gelbliches Öl vom Siedep.$_{12}$ 172°.

0,1558 g Subst.: 16,5 ccm N (13°, 734 mm).

$C_{15}H_{20}N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,0.

Pikrat: Mattgelbe Prismen vom Schmelzp. 85—87°.
Sublimatverbindung: Weiße Prismen vom Schmelzp. 136—137°.

---

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 127.

[2]) Bouveault u. Bougert, Bl. [3] 27, 1083 (1902).

[3]) Dieses Diketon haben bereits Morgan und Corby [Soc. 127, 2615 (1925)] dargestellt, aber nicht analysiert. Wir haben dies nachgeholt.

0,1133 g Subst.: 0,2884 g CO_2, 0,1060 g H_2O.

$C_9H_{16}O_2$ Ber. C 69,2 H 10,3
Gef. „ 69,4 „ 10,5.

Den Siedepunkt fanden wir, wie jene Autoren, bei 210°, den Schmelzpunkt des grauen Kupfersalzes bei 170°, statt 178°.

Digitized by Google

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-isopropyl-pyrazol.

Wurde aus 3-Isopropyl-acetylaceton und Phenylhydrazin in guter Ausbeute gewonnen. Nach dreimaliger Destillation im Vakuum erstarrte das anfangs ölige Pyrazol und konnte aus Petroläther (Siedep. 30°) umkrystallisiert werden. Lange Nadeln vom Schmelzp. 36—37°. Siedepunkt$_{40}$ 194°.

0,0959 g Subst.: 11,0 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,1.

$d_4^{23,7} = 1,0208$. — $d_4^{20} = 1,024$. — $n_\alpha = 1,55233$, $n_{He} = 1,55810$, $n_\beta = 1,57220$ bei 23,7°. — $n_{He}^{20} = 1,5597$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}N^{II}N{=}N^{=C}\vert^{=}{}_4$ (214,16)		66,06	66,54	1,59
	Gef.	67,07	67,66	1,98
	EM	+1,01	+1,12	+0,39
	EΣ	+0,47	+0,52	+25%

Diese spektrochemischen Daten stehen, ebenso wie die folgenden, in bester Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen.[1])

Pikrat: Citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 92,5—93,5°.

Sublimatverbindung: Weiße Prismen vom Schmelzp. 128—130°.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-butyl-pyrazol.

Wurde entsprechend aus n-Butyl-acetylaceton dargestellt. Gelbes Öl vom Siedep.$_{14}$ 180—184°.

0,1080 g Subst.: 12,0 ccm N (15°, 733 mm).

$C_{15}H_{20}N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,5.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-allyl-pyrazol.

Aus 7 g 3-Allyl-acetylaceton, das nach einer von Hrn. Claisen freundlichst mitgeteilten Vorschrift dargestellt wurde, und 5,4 g Phenylhydrazin erhielt man 8 g Pyrazol. Gelbliches Öl vom Siedep.$_{40}$ 205°.

0,1248 g Subst.: 0,3614 g CO_2, 0,0880 g H_2O.

$C_{14}H_{16}N_2$ Ber. C 79,2, H 7,6 Gef. C 79,0 H 7,9.

$d_4^{17,4} = 1,0300$. — $d_4^{20} = 1,028$. — $n_\alpha = 1,56332$, $n_{He} = 1,56932$, $n_\beta = 1,58435$ bei 17,4°. — $n_{He}^{20} = 1,5682$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}N^{II}N{=}N^{=C}\vert^{=}{}_5$ (212,15)		65,56	66,07	1,68
	Gef.	66,93	67,51	2,04
	EM	+1,37	+1,44	+0,36
	EΣ	+0,65	+0,68	+21%

[1]) Ph. Ch. 122, 217 (1926).

Digitized by Google

Pikrat: Hellgelbe, rhombische Blättchen. Schmelzp. 87—89,5. Die Sublimatverbindung konnte nicht in reinem Zustand gewonnen werden.

1-Phenyl-3,5-diäthyl-4-propyl-pyrazol.

7,3 g der Natriumverbindung des Dipropionyl-methans wurden mit 20 g Propyljodid 8 Stunden im Schüttelofen auf 180° erhitzt. Das so erhaltene *4-Propyl-dipropionyl-methan* wurde über sein Kupfersalz, das aus Alkohol in Nadeln krystallisiert und bei 160—161° schmilzt, gereinigt. Farbloses Öl vom Siedep.$_{15}$ 100°; gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung.

0,1052 g Subst.: 0,2723 g CO_2, 0,0985 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,6, H 10,7 Gef. C 70,6, H 10,5.

Aus 4,3 g dieses Diketons und 2,7 g Phenylhydrazin erhielt man 4,8 g des Pyrazols, eines schwach gelb gefärbten Öls, das unter 20 mm Druck bei 180—185° siedete.

0,0844 g Subst.: 8,6 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{16}H_{22}N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,6.

$d_4^{23,7} = 0{,}9930$. — $d_4^{20} = 0{,}996$. — $n_\alpha = 1{,}53955$, $n_{He} = 1{,}54474$, $n_\beta = 1{,}55789$ bei 23,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5464$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{22}N^{II}N-N^{=C}\vert^{=}_{4}$ (242,20)		75,26	75,78	1,73
	Gef.	76,47	77,08	2,15
	EM	+1,21	+1,30	+0,42
	EΣ	+0,50	+0,54	+24%

Pikrat: Leuchtend gelbe Rhomboeder aus Alkohol. Schmelzpunkt 103,5—105,5°.

Sublimatverbindung: Farblose Prismen vom Schmelzp. 102—105°.

IV. Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxypyrazoline.

In der Regel erwärmte man die 1-Phenyl-5-oxy-pyrazoline mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, bis eine Probe nicht mehr die Pyrazolinreaktion zeigte und trieb dann das entstandene Pyrazol mit Wasserdampf ab.

Umwandlung des 3,4,4-Trimethylderivats.

Nach etwa 1 Stunde war die Umsetzung vollendet. Knorr und Jochheim konnten ihr öliges, bei 287—290° siedendes *1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol* auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren bringen. Unser Präparat

Digitized by Google

wurde dagegen fest und ließ sich aus Petroläther (Siedepunkt 30°) umkrystallisieren. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 31—32°.

Das *Pikrat* schied sich aus Alkohol in grünlichgelben, hexagonalen Krystallen ab, die den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 116° besaßen.

Beim Zusammenbringen gesättigter alkoholischer Lösungen von Pyrazol und *Sublimat* fiel die Doppelverbindung in feinen, weißen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren scharf bei 167,5° schmolzen. Jochheim[1]) gibt 131—132° als Schmelzpunkt an; vermutlich hatte sich sein Präparat, das er aus verd. Salzsäure umkrystallisierte, zum Teil zersetzt.

Umwandlung des 3-Methyl-4,4-diäthylderivats.

Die Reaktion nahm nur 2—5 Minuten in Anspruch. Aus 1 g Oxypyrazolin erhielt man 0,45 g reines *1-Phenyl-3-methyl-4,5-diäthyl-pyrazol.*

Schwach gelbgefärbtes Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 284°, unter 15 mm bei 141° siedet.

0,1104 g Subst.: 13,0 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,2.

Das *Pikrat* der Base wurde in fast theoretischer Ausbeute gewonnen. Es schmolz bei 89—91° und gab mit einem Vergleichspräparat (vgl. oben) keine Schmelzpunktserniedrigung. Ebenso stimmte die *Sublimatverbindung* in Aussehen und Schmelzpunkt mit dem früher beschriebenen Präparat überein.

Umwandlung des 3-Methyl-4,4-dipropylderivats.

Die Analysen des beim ersten Versuch gewonnenen Produktes deuteten darauf hin, daß ein zweifach propyliertes Pyrazol entstanden war, wogegen ein später dargestelltes Präparat Werte lieferte, die zwischen den für ein Mono- und für ein Dipropylderivat berechneten lagen.

Aus den verschiedenen Proben wurde in mäßiger Ausbeute ein *Pikrat* vom Schmelzp. 114—115° gewonnen, das mit dem Pikrat des 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazols (aus dem entsprechenden Pyrazolon) keine Schmelzpunktsdepression gab. Dagegen waren die aus beiden Präparaten gewonnenen Sublimatverbindungen nicht identisch. Vermutlich sind aus dem Oxypyrazolin jedesmal Gemische von Mono- und Dipropylderivat entstanden, und die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze und Doppelverbindungen haben es mit sich gebracht, daß jeweils nur eine

[1]) Dissert. Jena 1896, S. 39.

Digitized by Google

der beiden Substanzen isoliert wurde. Sicher festgestellt ist dies jedoch nicht.

Umwandlung des 3,4-Dimethyl-4-äthylderivats.

1 g Oxypyrazolin lieferte 0,47 g *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthyl-pyrazol.*

Gelbliches Öl vom Siedep. 280°. Siedep.$_{15}$ 154°.

0,1738 g Subst.: 21,8 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{13}H_{16}N_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,2.

0,285 g dieses Pyrazols gaben mit 0,326 g Pikrinsäure in Alkohol 0,5 g eines *Pikrats*, das aus Methylalkohol oder Benzol in prächtigen, langen Prismen krystallisierte und bei 112—112,5° schmolz. Aus der Mutterlauge erhielt man 0,04 g eines Pikrats, das nach dem Umkrystallisieren bei 95—96° schmolz und mit dem ersten Pikrat eine Schmelzpunktsdepression gab. Das Pikrat des Hauptprodukts erwies sich als identisch mit dem obenerwähnten Pikrat des nach Balbiano dargestellten Pyrazols.

Die *Sublimatverbindung* wurde aus diesem Präparat in reinerem Zustand gewonnen als aus dem Vergleichspräparat, denn sie schmolz bei 115—119°, statt 108—110°; der Schmelzpunkt eines Gemisches lag bei 113—117°.

Umwandlung des 3-Äthyl-4,4-dimethylderivats.

Aus 1 g Oxypyrazolin erhielt man nur 0,3 g reines *1-Phenyl-3-äthyl-4,5-dimethyl-pyrazol.* Farbloses Öl vom Siedep. 282°. Siedepunkt$_{12}$ 156°.

0,0859 g Subst.: 0,2466 g CO_2, 0,0632 g H_2O. — 0,0666 g Subst.: 8,4 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{13}H_{16}N_2$	Ber.	C 77,9	H 8,1	N 14,0
	Gef.	„ 78,3	„ 8,2	„ 14,0.

Pikrat: Leuchtend gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 110—111°.

Sublimatverbindung: Weiße Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 130° bis 130,5°.

Umwandlung des 3-Methyl-4-äthyl-4-propylderivats.

Bei einem Vorversuch erhielt man ein Produkt, das ein *Pikrat* vom Schmelzp. 127—128° lieferte. Es erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Pikrat eines Stoermerschen Präparats von unzweifelhaftem *1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazol*, das bei 129—129,5° schmolz.[1])

Die *Sublimatverbindung* dieses Pyrazols schmilzt bei 123—125°.

[1]) A. **352**, 331 (1907).

Digitized by Google

Zum mindesten aus einem Teil des Ausgangsmaterials war also *Propyl* abgespaltet worden. Ob etwa ein anderer Teil Äthyl verloren hätte, läßt sich nicht sagen, da bei diesem Versuch die Mutterlauge von dem isolierten Pikrat nicht genauer untersucht worden war.

Beim Hauptversuch erhielt man ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 295—297°, unter 17 mm bei 173—175° siedete und bei den Analysen auf die Formel eines Phenyl-methyl-äthyl-propyl-pyrazols stimmende Werte gab.

0,1162 g Subst.: 0,3356 g CO_2, 0,0954 g H_2O. — 0,1490 g Subst.: 16,0 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{15}H_{20}N_2$	Ber.	C 78,9	H 8,8	N 12,3
	Gef.	„ 78,7	„ 9,2	N 12,1.

Ein Pikrat ließ sich von der Substanz leider nicht gewinnen. Ihre *Sublimatverbindung* krystallisierte aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmelzp. 132—133°. Man zersetzte die Substanz mit Natronlauge; das zurückgewonnene Pyrazol siedete scharf bei 295°; der Schmelzpunkt der Verbindung mit Sublimat lag jetzt bei 133—135°.

Die entsprechenden Derivate der beiden aus Diketonen dargestellten Vergleichspräparate (vgl. oben) schmolzen bei ähnlichen Temperaturen, jedoch gaben sie beide mit dem fraglichen Pyrazol eine Schmelzpunktserniedrigung. Das Verhältnis der 3 Präparate zueinander bleibt somit ungeklärt.

Umwandlung des 3,4-Diäthyl-4-propyl-derivats.

Das Reaktionsprodukt war ein gelbliches Öl, das unter 16 mm Druck bei 175—180°, unter 10 mm bei 170—175° siedete.

0,0746 g Subst.: 7,6 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{16}H_{22}N_2$	Ber.	N 11,6	Gef. N 11,4.

Das *Pikrat* schmolz bei 103,5—105,5°, die *Sublimatverbindung* bei 105—108°. Beide Präparate gaben mit den entsprechenden Derivaten des aus Diketon gewonnenen *1-Phenyl-3,5-diäthyl-4-propyl-pyrazols* keine Schmelzpunktsdepression.

Umwandlung des 3-Propyl-4,4-dimethyl-derivats.

In glatter Reaktion entstand das *1-Phenyl-3-propyl-4,5-dimethyl-pyrazol*, ein schwach gelb gefärbtes Öl, das unter 35 mm Druck bei 180—185° siedete.

0,0520 g Subst: 6,2 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$	Ber.	N 13,1	Gef. N 13,3.

$d_4^{21,3}$ 1,0129. — d_4^{20} = 1,014. — n_α = 1,54884, n_{He} = 1,55435, n_β = 1,56837 bei 21,3°. — n_{He}^{20} = 1,5549.

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}N^{II}N-N=C\langle^{=}_{4}$ (214,16)		66,06	66,54	1,59
	Gef.	67,24	67,80	1,97
	EM	+1,18	+1,26	+0,38
	EΣ	+0,55	+0,59	+24%

Das *Pikrat* wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen. Hellgelbe, würfelartige Krystalle vom Schmelzp. 72—74°.

Sublimatverbindung: Weiße Prismen vom Schmelzp. 110—111°.

Umwandlung des 3,4-Dimethyl-4-propyl-derivats.

Das Reaktionsprodukt war ein fast farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 160° überging. Der Stickstoffgehalt der Base und mehr noch der Bromgehalt ihres bromwasserstoffsauren Salzes ließen darauf schließen, daß die Substanz nicht einheitlich war. 0,59 g des Pyrazols und 0,74 g Pikrinsäure ließen aus alkoholischer Lösung 0,8 g eines leuchtend gelben, in langen Prismen krystallisierenden *Pikrats* ausfallen, das bei 121,5—122,5° schmolz und mit reinem *1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol-pikrat* vom Schmelzp. 122,5° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Zur Sicherheit wurde das Pikrat auch analysiert.

0,1350 g Subst.: 20,8 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{15}O_7N_5$ Ber. N 17,5 Gef. N 17,5.

Aus der Mutterlauge erhielt man eine Ausscheidung, die bei 116—120° schmolz und der Mischprobe zufolge im wesentlichen aus dem gleichen Pikrat bestand. Ein weiteres Pikrat wurde nicht aufgefunden.

Die *Sublimatverbindung* bildete weiße Prismen vom Schmelzpunkt 142,5—145°.

Die Beschreibung der Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf die übrigen, im allgemeinen Teil erwähnten *1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-alkyl-5-oxy-pyrazoline* findet sich in der Dissertation des einen von uns. Wie bereits erwähnt, wurde bei sämtlichen Versuchen *1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol* in reichlicher Menge erhalten, das entweder durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert oder in Form seines bromwasserstoffsauren Salzes analysiert wurde.

Digitized by Google

Zum oxydativen Abbau von Carbonsäuren;

von *Siegfried Skraup* und *Emil Schwamberger*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 13. März 1928.)

Seit langem schon hat die Oscillation der physikalischen Konstanten in homologen Reihen das Interesse der Chemiker erregt, und es liegt darüber eine Fülle von Arbeiten vor, von denen hier nur die letzte von Pauly[1]) erwähnt sei. Chemische Gegenstücke dazu bilden die Arbeit von Skraup und Nieten[2]), in welcher ein periodischer Wechsel des chemischen Verhaltens bei Überhitzungen in der Paraffinreihe beobachtet wurde, und die von Spiro[3]), der über eine solche Oscillation bei der Oxydation von Fettsäuren und Arylfettsäuren im Organismus zusammenfassend berichtet. In vorliegender Arbeit sollte nun untersucht werden, ob ein dem physiologischen Abbau entsprechendes periodisches Verhalten dieser Säuren auch bei der Oxydation mit im Laboratorium gebräuchlichen Agenzien zutage tritt.

Als Oxydationsmittel wählten wir alkalisches Permanganat, normalerweise auf 1 Mol Säure 3 Atome Sauerstoff[4]), die ausgereicht hätten, die aliphatische Kette um eine CH_2-Gruppe zu verkürzen. Die Oxydationen wurden bei Wasserbadtemperatur ausgeführt.

Untersucht wurden, auf Grund der in der Nietenschen Arbeit näher ausgeführten Überlegungen, zunächst die phenylsubstituierten Fettsäuren[5]) bis zur δ-Phenylvaleriansäure. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Z. Ang. 119, 271 (1921). [2]) B. 57, 1294 (1924).

[3]) Helv. 4, 459 (1921).

[4]) Permanganat wurde gewählt, um im homogenen System zu arbeiten, und da die höheren Fettsäuren von schwächeren Agenzien nur schwer angegriffen werden. Einzelversuche auch mit einem Atom Sauerstoff pro Mol (vgl. unten).

[5]) Zu deren Darstellung wurden teilweise neue Methoden ausgearbeitet: So wurde n-Phenylbuttersäure durch die Wolffsche Reaktion aus Benzoylessigsäure, n-Phenylvaleriansäure durch direkte katalytische Hydrierung von Cinnamal-essigsäure erhalten.

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.	Substanz (1 Mol)	At. O	Nach Minuten	In Molen $C_6H_5.CO_2H$	In Molen $C_6H_5.CO.CO_2H$	In Molen $C_2O_4H_2$
1	Phenyl-essigsäure	1	90	0,28	+ [1]	—
2		3	120	0,89	—	—
3	Hydrozimtsäure	1	60	+	0,1	—
4		3	120	0,24	0,14	—
5	γ-Phenyl-buttersäure	3	15	0,3 [2])	0,13 [1])	—
6	δ-Phenyl-valeriansäure	3	30	0,3 [2])	—	0,20

Tabelle II.

Nr.	Substanz (1 Mol)	At. O	Nach Minuten	In Molen $C_6H_5.CHO$	In Molen $C_6H_5.CO_2H$	In Molen $C_6H_5.CO.CO_2H$	In Molen $C_2O_4H_2$
7	Mandelsäure	1	90	—	0,38	0,26	—
8	Phenylglyoxylsäure	1	360	—	0,74	—	—
9	Benzoylessigsäure	3	15	—	0,41	+	0,46 [3])
10		3	15	—	0,07	0,28	+ [4])
11	Phenylbrenztraubensäure	2	15	0,14	0,05	—	0,42 [5])
12	Zimtsäure	3	5	0,47	0,20	—	0,33
13	Phenylglycerinsäure	2	10	0,43	0,18	—	0,25
14	Benzoylpropionsäure	3	20	+	0,44	—	—
15	Benzoylbuttersäure	3	25	—	0,22	—	0,29

[1]) Phenylglyoxylsäure wurde bei diesen Säuren nur bei etwa 50 Proc. der Versuche erhalten.
[2]) Zur Genauigkeit dieser (Vergleichs-)Werte vgl. Versuchsteil.
[3]) (+ etwas Acetophenon). Permanganat zur Säure getropft.
[4]) Säure zum Permanganat getropft. [5]) + 45 Proc. vom Gewicht des Ausgangsmaterials an Harzen.

Digitized by Google

Um einen Einblick in den eigentlichen Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurden noch einige von diesen Arylfettsäuren sich ableitende Oxy- und Ketosäuren oxydiert. Die Resultate sind in Tab. II zusammengestellt und werden bei der Diskussion der Arylfettsäuren im einzelnen erörtert werden.

Phenylessigsäure. Zur Aufklärung über das Verhalten der als Zwischenstufen möglichen Stoffe wurde *Mandelsäure* oxydiert, die neben Benzoesäure reichlich *Phenylglyoxylsäure* ergab. Letztere ist (Versuch 8) unter den gegebenen Bedingungen recht beständig und wird viel langsamer als Phenylessigsäure selbst zur Benzoesäure abgebaut.

Bei der Oxydation der Phenylessigsäure hätten sich demzufolge, wenn Mandelsäure als Zwischenprodukt in Frage käme, unbedingt reichliche Mengen von Phenylglyoxylsäure finden müssen, was nicht der Fall war.[1]) Es muß merkwürdigerweise Phenylessigsäure also anders abgebaut werden. Wie die Oxydation zur Benzoesäure aber nun tatsächlich erfolgt, ist aus den Versuchsergebnissen nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Wesentlichen Einblick in den Oxydationsverlauf der *Hydrozimtsäure* gewährte das Verhalten der *Benzoylessigsäure.* Die Versuche wurden im Dampfstrom ausgeführt und ergaben: a) Wenn wir zu der in Kaliumcarbonat gelösten Säure das Permanganat langsam zutropfen ließen, reichlich Benzoesäure und *Oxalsäure* und nur Spuren von Phenylglyoxylsäure (im Destillat etwas Acetophenon).

b) Ließen wir umgekehrt die Lösung der Säure langsam zum Kaliumpermanganat fließen, so enstanden Benzoesäure, *Phenylglyoxylsäure* und nur Spuren von Oxalsäure.

Diese Tatsachen erklären sich durch die Tautomerie der Benzoylessigsäure. Im Falle a) reagiert praktisch offenbar nur die Enolform

$$C_6H_5.COH{=}CH.COOH \longrightarrow C_6H_5.COOH + COOH.COOH,$$

da sie bei dem allmählichen Zusatz des Oxydationsmittels aus der Ketoform nachgebildet werden kann. Eine Bestätigung findet diese Deutung im Verhalten der isomeren

[1]) Nur bei vereinzelten Versuchen in ganz geringen Mengen.

Digitized by Google

Phenylbrenztraubensäure[1]) (Versuch 11), die unter den gleichen Bedingungen praktisch völlig Benzaldehyd (Benzoesäure) und Oxalsäure lieferte, d. h. auch nur als Enolform reagierte.

Bei dem Versuch b) der Benzoylessigsäure wird hingegen das Enol nicht rasch genug nachgeliefert, da von dem großen Überschuß des Permanganats beide Formen der (größtenteils als Ketoform vorliegenden) Säure oxydiert werden. Dabei ist zunächst eine Abspaltung von Kohlendioxyd anzunehmen[2]), das entstandene Acetophenon wird dann weiter zu Phenylglyoxylsäure (diese schließlich zur Benzoesäure) oxydiert.[3])

Wenn nun bei der Oxydation der *Hydrozimtsäure* intermediär Benzoylessigsäure entsteht, so würde das den Verhältnissen des Versuches b) entsprechen. Da wir in der Tat aus Hydrozimtsäure (neben Benzoesäure) Phenylglyoxylsäure, aber keine Oxalsäure erhielten, so kann ein Reaktionsverlauf in diesem Sinne (A) als bewiesen gelten:

(A) $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.COOH$
$\longrightarrow C_6H_5.CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.COOH \; (\longrightarrow C_6H_5COOH).$

Dieses Schema entspricht vollständig dem der vielfach betonten[4]) β-Oxydation, das neuerdings auch Wieland[5]) bei der Oxydation der Hydrozimtsäure mit Hydroperoxyd bestätigt fand. Neben diesem Verlauf läßt er offenbar ganz allgemein eine Oxydation am α-C-Atom gelten, die hier (über Phenylbrenztraubensäure) zur Phenylessigsäure führte (B).

(B) $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH \longrightarrow C_6H_5.CH_2.COCOOH$
$\longrightarrow C_6H_5.CH_2.COOH.$

Diese würde (entsprechend den Oxydationsgeschwindigkeiten der Versuche 2 und 3) hierbei nur in Form ihres Oxydationsproduktes, d. h. als Benzoesäure auftreten. Da Benzoe-

[1]) Nach Messungen von Wieland [A. 436, 238 (1924)] nur zu etwa 10 Proc. enolisiert.

[2]) Wie ein Versuch zeigte, erfolgt diese beim Behandeln einer alkalischen Lösung der Säure mit Wasserdampf sofort.

[3]) Vgl. Glücksmann, M. 11, 248 (1890).

[4]) Literatur vgl. Anm. 3, S. 135 und Soc. 123, 2480 (1923).

[5]) A. 436, 229 (1924).

Digitized by Google

säure aus reiner Benzoylessigsäure (Versuch 10) nur in etwa 25 Proc. der Phenylglyoxylsäuremenge, aus Hydrozimtsäure (Versuch 4) aber zu 170 Proc. erhalten wird, erscheint die Auffassung berechtigt, daß in der Tat neben dem bewiesenen Schema (A) (β-Oxydation) eine α-Oxydation (B) einhergeht.[1])

Vollständig ausgeschlossen ist dagegen eine primäre Dehydrierung der Hydrozimtsäure zur *Zimtsäure*, bzw. Oxydation am α- und β-C-Atom des gleichen Moleküls zu *Phenylglycerinsäure*, da diese Säuren (Versuche 12 und 13) bei der Oxydation glatt Benzaldehyd und Oxalsäure geben, die beide bei unserer Oxydation der Hydrozimtsäure nicht nachzuweisen waren.[2]) Das nebeneinander Herlaufen von α- und β-Oxydation ist also nicht notwendigerweise an das Auftreten ungesättigter Säuren geknüpft, wie es Wielands Schema, allerdings als „keineswegs bewiesene Möglichkeit", zugrunde liegt.[3])

Die Oxydation der γ-Phenylbuttersäure und δ-Phenylvaleriansäure ergab keine klaren Resultate. Die Möglichkeit eines Angriffs der Oxydation am α-C-Atom zur Phenylgruppe wurde durch Versuche mit *β-Benzoylpropionsäure* (I) I $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COOH$, II $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ und *γ-Benzoylbuttersäure* (II) nachgeprüft. Da diese Ketosäuren die erwarteten höheren zweibasischen Säure (Malonsäure und Bernsteinsäure) nicht lieferten, kann daraus kein Schluß auf den Verlauf der Reaktion bei den Arylfettsäuren gezogen werden. Die (nicht regelmäßig beobachtete) Phenylglyoxylsäure aus der γ-Phenylbuttersäure könnte eine primäre α-Oxydation zur Hydrozimtsäure andeuten. Bei der δ-Phenylvaleriansäure scheint sich, nach dem Auftreten von Oxalsäure zu schließen, schon die Eigenschaft längerer Fettsäureketten bemerkbar zu machen, bei der Oxydation mit

[1]) Soweit die rohen Bestimmungsmethoden einen Schluß auf die quantitative Seite erlauben, zu annähernd gleichen Teilen.

[2]) Mit H_2O_2 erhielt Wieland aus Hydrozimtsäure allerdings reichlich Benzaldehyd; man beachte dazu aber die Angaben von Michael u. Garner, Am. **35**, 365 (1906).

[3]) Vgl. A. **436**, 254 (1924).

Digitized by Google

Kaliumpermanganat paarig und zwar als Oxalsäure zu zerfallen.[1])

Bemerkenswert scheinen noch einige Beobachtungen bei diesen Oxydationen über die *Reaktionsgeschwindigkeiten*: Die Hydrozimtsäuregruppe ist relativ beständig[2]), was das Verhalten der *p-Methylhydrozimtsäure* (III) zu bestätigen

III $H_3C[4].C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$,

IV $HOOC[4].C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$

scheint, die unter Erhaltung des Arylfettsäurerestes zunächst an der Methylgruppe oxydiert wird und so glatt zur Hydrozimt-p-carbonsäure (IV) führt. Dagegen werden γ-Phenylbuttersäure und δ-Phenylvaleriansäure schon in etwa $^1/_8$ der Zeit (etwa 15 Min.) abgebaut und bilden so auch hier eine Überleitung zu den rein

Aliphatischen Fettsäuren,

deren Oxydationsdauer sich fast durchweg in der gleichen Größenordnung bewegt ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde).[3])

Untersucht wurden *n-Valeriansäure*, *n-Capron-*, *Heptan-* und *Caprylsäure*. Als Oxydationsprodukt ergab sich bei allen nur *Oxalsäure* neben unverändertem Ausgangsmaterial.[4]) Auch die *Oxydation von Dicarbonsäuren*, von denen Korksäure und Azelainsäure untersucht wurden, ergab hinsichtlich der Reaktionsprodukte (Oxalsäure) wie der Reaktionsdauer (3—4 Stunden) keine Unterschiede zwischen der geradzahligen und ungeradzahligen Kette.

Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß bei der Oxydation von n-Fettsäuren und fettaromatischen Säuren

---

[1]) Vgl. weiter unten.

[2]) Ebenso die Phenylessigsäure! Bei p-chlor-substituierten Säuren scheinen sich die Unterschiede zu verwischen: γ-(p-Chlor-phenyl)-buttersäure 20 Min., p-Chlor-hydrozimtsäure 45 Min.

[3]) Lediglich die n-Valeriansäure scheint etwas schwerer angreifbar zu sein (1 Std. Dauer), was sich auch bei einem Versuch bei Zimmertemperatur (4 Wochen) gegenüber Capronsäure (3 Wochen) zeigte.

[4]) Auf die Abwesenheit niedriger Fettsäuren wurde sorgfältig geprüft.

Digitized by Google

mit alkalischem Permanganat eine Oscillation wie beim physiologischen Abbau *nicht* zu bemerken ist.

Anschließend an die Befunde von Skraup und Nieten[1] schien es nun interessant, Phenylester von *un*geradzahligen Fettsäuren zu überhitzen. Wir prüften das am Beispiel des *Margarinsäurephenylesters.* Es zeigte sich dabei, daß auch bei der ungeraden Kette die Überhitzung nach dem von Skraup und Nieten bei der Palmitinsäure und Stearinsäure aufgefundenen Schema verläuft: Abspaltung von Acrylsäurephenylester, der dann weiter zerfällt, und Bildung eines Kohlenwasserstoffs mit um 3 C-Atomen verkürzter Kette: Das charakteristische Produkt unseres Versuches war nach Analyse, Siedepunkt und Schmelzpunkt das *n-Tetradekan.* Die bei den Anisylparaffinen beobachtete Oscillation findet sich also bei den Fettsäurephenylestern nicht.

Zur Darstellung der zu diesem Versuch nötigen Margarinsäure kam die klassische Darstellungsweise von Kraft[2]) mit ihren sehr unbefriedigenden Ausbeuten oder die von Heiduschka[3]) ebenso wie die Darstellung aus Cetylalkohol (schon der Kosten wegen) nicht in Betracht, es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, die uns von allgemeiner Anwendbarkeit scheint zur *Darstellung von Carbonsäuren durch oxydativen Abbau der nächst höheren Homologen.* Diese beruht darauf, daß die aus den Estern der Säuren durch Grignardreaktion erhältlichen Diphenylcarbinole (V) leicht Wasser abspalten und in Diphenyläthylene (VI) übergehen, die dann mit Chromsäure in Eisessig (d. h. im homogenen System) zu Benzophenon und der nächst niedrigen Carbonsäure oxydiert werden können.[4])

So wird aus Stearinsäure-methylester über das schon von Ryan und Dillon[5]) beschriebene Diphenylheptadecyl-

[1]) S. 135, Anm. 2. [2]) Kraft, B. 12, 1672 (1879).

[3]) Heiduschka, B. 56, 1736 (1923).

[4]) In dieser Form scheint uns die beste Kombination der Anregungen vorzuliegen, die aus Beobachtungen von Barbier Locquin, C. r. 156, 1443 (1913); Bouvet, Bl. (4) 17, 202 (1915); Godschot, C. r. 177, 797 (1923) zu gewinnen sind. — Vgl. auch Wieland und Mitarbeiter, H. 161, 82 (1926).

[5]) C. 1913, II, 2049.

Digitized by Google

carbinol (V) Diphenyl-oktadecen (VI) gewonnen, das durch Oxydation Margarinsäure mit einer Ausbeute von etwa 40 Proc. der Theorie liefert. Aus Palmitinsäure wird ebenso die Pentadekansäure erhalten.

V $CH_3.(CH_2)_{15}.CH_2.C(OH).(C_6H_5)_2$, VI $CH_3.(CH_2)_{15}.CH{=}C(C_6H_5)_2$.

Von besonderem Interesse erscheint uns die Anwendung dieses Prinzips auf die ungesättigten Säuren. Zum *Abbau der Ölsäure* wurde nach oben gegebenem Schema das Diphenyl-oktadekadien (VI) dargestellt. Bei der Oxydation wird interessanterweise nur die phenylsubstituierte Doppelbindung[1]) gesprengt: Es entsteht (neben Benzophenon) die *Heptadecensäure* (VIII) mit gleicher Ausbeute wie die gesättigten Säuren.[2])

VII $CH_3.(CH_2)_7.CH{:}CH.(CH_2)_6.CH{:}C(C_6H_5)_2$,

VIII $CH_3.(CH_2)_7.CH{:}CH.(CH_2)_6.COOH$.

Sie gleicht völlig der Ölsäure, zeigt das Verhalten der ungesättigten Säuren (addiert z. B. Brom) und läßt sich zur festen Fettsäure, Margarinsäure, hydrieren. Gelinde Oxydation[3]) führt zu einer Dioxymargarinsäure vom Schmelzp. 94°, die also nicht identisch ist mit der Dioxydihydro-aselinsäure aus Tran[4]) (Schmelzp. 114—116°), dem einzigen bisher bekannten Derivat einer Olefinsäure mit 17 C-Atomen. Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der Heptadecensäure wurde ihr Methylester mit acetonischem Permanganat[5]) oxydiert und neben der flüchtigen Pelargonsäure die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Titration einwandfrei erkannte Korksäure erhalten. Daraus geht hervor, daß sich die Lage der Doppelbindung bei dem Abbau nicht geändert hat.

Unsere Methode erlaubt also die Homologen der Ölsäure, die bisher nur aus Naturprodukten oder mittels komplizierter Synthesen in einzelnen Vertretern erhalten werden konnten, durch stufenweisen Abbau der Ölsäure darzustellen. Sie scheint uns auch geeignet, da immer gerade am Carboxyl eine Verkürzung der Kette um ein C-Atom eintritt, zur *Konstitutionsermittlung von Säuren*, bei denen die üblichen

---

[1]) Das steht wohl im Zusammenhang mit Überlegungen, wie sie z. B. Skraup, A. 419, 19 (1919) erörtert.

[2]) Produkte, die durch Spaltung der Ölsäuredoppelbindung entstehen könnten, Korksäure, Pelargonsäure und Oxalsäure wurden nicht erhalten. Siehe Dissertation E. Schwamberger, Würzburg 1928.

[3]) Nach Hilditch, C. 1926, II, 2155. [4]) Ch. Z. 17, 685 (1893).

[5]) Nach Armstrong u. Hilditch, C. 1925, I, 1586.

Digitized by Google

Abbaumethoden, vor allem die oft angewandte Oxydation mit Permanganat versagen.[1]) Dies zeigen zwei einfache Beispiele, die *Cyclohexylessigsäure* (IX) und die isomere *p-Methylcyclohexancarbonsäure* (XII). Bei IX führt der Abbau über Diphenylcyclohexyläthylen (X) zur Cyclo-

IX $H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.CH_2.COOH$, X $C_6H_{11}.CH:C(C_6H_5)_2$,
XI $C_6H_{11}.COOH$

hexancarbonsäure (XI), die zweite gibt ein Äthylen mit semicyclischer Doppelbindung (XIII), so daß bei der Oxydation statt einer Säure ein Keton, *p-Methylcyclohexanon*, entsteht.

XII $CH_3.C_6H_{10}.COOH$, XIII $H_3C.CH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{=}C(C_6H_5)_2$ [= O].

Da nach dem Verhalten der Ölsäure ursprünglich im Molekül vorhandene Doppelbindungen[2]) erhalten bleiben, erscheint diese Methode zur Konstitutionserforschung auch recht kompliziert gebauter Säuren geeignet. Versuche, die wir in diesem Sinne mit Abietinsäure unternahmen, führten noch zu keinem abschließenden Resultat und werden zur Zeit ausgebaut.

Versuchsteil.

Allgemeines über die Ausführung der Oxydationsversuche.

Die zu oxydierende Säure wurde in dem doppelten Äquivalent Kaliumcarbonat gelöst, die berechnete Menge einer $^1/_{10}$-molaren Permanganatlösung zugesetzt und auf etwa 200 ccm für 1 g Säure aufgefüllt. Dann wurde auf dem Dampfbad erwärmt, bis das Permanganat verbraucht war, filtriert, und der Braunstein mit heißer Pottaschelösung nachgewaschen.

Bei den flüchtigen Säuren wurde das Carbonat durch Lauge ersetzt und vorsichtshalber am Rückflußkühler gearbeitet.

In besonderen Fällen, wenn flüchtige Stoffe isoliert werden sollten, wurde die Oxydation in einem mäßigen Dampfstrom ausgeführt. Die $KMnO_4$-Lösung floß durch einen Tropftrichter zur heißen Lösung der Säure.

Zur *Trennung der Reaktionsprodukte* waren bei den aromatischen

[1]) Man vergleiche dazu die neuerdings von Braun und Mitarbeiter vorgeschlagene Methode, A. 453, 122 (1927) sowie Wieland u. Mitarbeiter a. a. O.

[2]) Nach noch unveröffentlichten Versuchen von S. Skraup und V. Müller sogar die Dreifachbindung der Stearolsäure.

Digitized by Google

Säuren zu bestimmen: a) Arylfettsäuren (Ausgangsmaterial und die immer entstehende Benzoesäure); b) aliphatische Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure); c) Ketosäuren (Phenylglyoxylsäure); d) Oxysäuren (Mandelsäure).

a) Zunächst wird die alkalische Lösung auf $^1/_8$—$^1/_{10}$ ihres Volumens eingeengt, mit Eis gekühlt und bis zur Bläuung von Congopapier mit Salzsäure versetzt. Dabei werden die fettaromatischen Säuren[1]) und der größte Teil der Benzoesäure gefällt, während die Oxy- und Ketosäuren nicht auskrystallieren. Der qualitative Nachweis des Ausgangsmaterials im Niederschlag gelingt leicht, da es meist die größere Menge des Gemisches bildet. Dagegen sind geringe Mengen Benzoesäure schwierig daneben zu finden. Durch längeres Behandeln des Gemisches mit Wasserdampf gelingt es aber, die Benzoesäure teilweise zu fassen.

b) Im Filtrat wird in essigsaurer Lösung in der Wärme mit Calciumchlorid die Oxalsäure gefällt; die höheren Dicarbonsäuren (auch Malonsäure) bleiben dabei in Lösung. Das Calciumoxalat wird wie üblich mit Permanganat titriert. Um die höheren Dicarbonsäuren zu finden, wird dieses Filtrat nach dem Verjagen des Hauptteils der Essigsäure mit Salzsäure übersättigt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Rückstand des ätherischen Auszugs wird in möglichst wenig Ammoniak gelöst und in genau neutraler Lösung mit Calcium- oder Bariumchlorid auf Bernstein- und Malonsäure geprüft.

c) Nach der Abscheidung der Dicarbonsäure wird in essigsaurer Lösung die Ketosäure als Phenylhydrazon gefällt. Der gelbe Niederschlag, dessen Abscheidung durch Reiben an der Glaswand sehr gefördert werden kann, wird nach 1—2 Stunden abgesaugt, getrocknet und gewogen. Zur Identifizierung des von uns ausschließlich erhaltenen Hydrazons der Phenylglyoxylsäure (Schmelzp. etwa 160°) wird aus Benzol umkrystallisiert: Schmelzpunkt und Mischprobe. Als α-Hydrazonsäure schmilzt es unter CO_2-Abspaltung (Nachweis durch Barytwasser) und gibt dabei teilweise Benzaldehyd.

d) Das Filtrat vom Hydrazon wird alkalisch gemacht, durch Ausäthern das überschüssige Phenylhydrazin entfernt, angesäuert, 12 Stunden kontinuierlich ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand enthält, neben etwas Phenylhydrazon, die Oxysäuren (Mandelsäure). Identifizierung durch Umkrystallisieren, Schmelzpunkt und Titration.

Gute Dienste leistet zur Trennung in speziellen Fällen auch Schwefelkohlenstoff, in dem sich Benzoesäure, Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure leicht, die Oxy- und Ketosäuren dagegen schwer lösen.

---

[1]) Phenylessigsäure, soweit vorhanden, bleibt größtenteils in Lösung (13,6 g in 1 Liter Lösung).

Digitized by Google

Phenylessigsäure: a) mit 1 O pro Mol: 4 g entfärbten das Permanganat in etwa $1^1/_2$ Stunden. Die Fällung ergab 1 g Benzoesäure, die Mutterlauge 1,2 g Phenylessigsäure (Schmelzp. 76°) zurück. An Ketosäure gaben von 5 Versuchen 2 keinen Nachweis, die anderen 0,07 bzw. 0,12 bzw. 0,15 g. Beim Versuch im Dampfstrom wurde kein Benzaldehyd erhalten.

b) mit 3 O pro Mol: 4 g waren in 2 Stunden oxydiert, die Aufarbeitung ergab 3,2 g Benzoesäure; mit Phenylhydrazin erfolgte keine Fällung.

Mandelsäure: 1 O pro Mol: 4 g Säure waren in $1^1/_2$ Stunden oxydiert. Die Aufarbeitung ergab 1,2 g Benzoesäure, 1,9 g des gelben Phenylglyoxylsäurehydrazons und 0,8 g Ausgangsmaterial.

Phenylglyoxylsäure: 1 g mit 1 O pro Mol in 6 Stunden oxydiert gab 0,6 g Benzoesäure und Spuren von Ausgangsmaterial.

Hydrozimtsäure: a) mit 1 O pro Mol: 2 g entfärbten das $KMnO_4$ in 1 Stunde; mit HCl fiel 1 g Hydrozimtsäure (Schmelzp. 47°), in der mittels Wasserdampf Spuren von Benzoesäure nachgewiesen werden konnten. Phenylhydrazin fällte 0,4 g Phenylglyoxylsäure-hydrazon. Ein im Dampfstrom angestellter Versuch lieferte keinen Benzaldehyd.

b) mit 3 O pro Mol: 3 g Säure in 2 Stunden oxydiert. Mit Salzsäure fielen 2 g eines Gemisches von Ausgangsmaterial und Benzoesäure. Das Mengenverhältnis der beiden Komponenten[1]) wurde durch Titration des Gemisches bestimmt: Äquivalent gefunden zu 143; daraus errechnet sich ein Gehalt von 25 Proc. an Benzoesäure. Oxalsäure fand sich nicht, dagegen 0,75 g Phenylglyoxylsäurehydrazon.[2])

---

[1]) Die Anwesenheit von Phenylessigsäure ist ausgeschlossen, da diese bei der Oxydation größtenteils weiter oxydiert werden müßte (vgl. die Geschwindigkeiten!).

[2]) Bei einem zweiten Versuch wurde Phenylglyoxylsäure als Semicarbazon gefällt, Schmelzp. 200°, Mischprobe.

Digitized by Google

Benzoylessigsäure[1]) (mit 2 O pro Mol).

Vorversuch. Die alkalische Lösung der Säure wurde ohne Oxydationsmittel mit Wasserdampf behandelt. Es destillierten schnell reichliche Mengen von Acetophenon über.

Versuch a): Zu der heißen Lösung der Säure ließ man im Dampfstrom das $KMnO_4$ nach Maßgabe des Verbrauchs zutropfen. Angewandt 1 g; Dauer 15 Minuten.

Zwei Versuche ergaben: 0,30 bzw. 0,25 g Benzoesäure, 0,22 bzw. 0,25 g Oxalsäure und 0,05 bzw. 0,03 g Phenylglyoxylsäure; im Destillat fand sich etwas Acetophenon.

Versuch b): Die Permanganatlösung wurde im Dampfstrom erhitzt, dazu floß langsam die in Kaliumcarbonat gelöste Säure. Dauer 15 Minuten. Zwei Versuche mit je 1 g ergaben:

0,10 bzw. 0,05 g Benzoesäure, 0,05 bzw. 0,02 g Oxalsäure und 0,20 bzw. 0,25 g Phenylglyoxylsäure.

Phenylbrenztraubensäure[2]) (mit 2 O pro Mol). Zu der im Dampfstrom erhitzten Säure wurde das $KMnO_4$ zugetropft. Angewandt 1,5 g, Dauer etwa 15 Minuten. Im Destillat fand sich 0,13 g Benzaldehyd (als Benzalphenylhydrazon bestimmt). Salzsäure fällte etwa 1 g eines gelben Körpers, aus dem mittels Schwefelkohlenstoff 0,05 g Benzoesäure gewonnen werden konnten, der Rückstand (von 0,8 g) bestand aus einer lackartigen Masse, die nicht krystallin erhalten werden konnte, vermutlich Polymerisationsprodukten der Phenylbrenztraubensäure. Mit Calciumchlorid wurden 0,35 g Oxalsäure isoliert.

Zimtsäure (mit 3 O pro Mol). Die Oxydation erfolgte im Dampfstrom. Angewandt 1,5 g, das $KMnO_4$ wurde im Verlaufe von 5 Minuten zugetropft, und danach noch etwa 10 Minuten Dampf durchgeleitet. Im Destillat wurden 0,5 g Benzaldehyd als Phenylhydrazon bestimmt. Salzsäure fällte 0,6 g Säuregemisch. Schmelzp. 95—100°. Durch Titration wurde dessen Zusammensetzung zu etwa 0,25 g Benzoesäure und 0,3 g Ausgangsmaterial bestimmt. Phenylhydrazin ergab keine Fällung, mit Calciumchlorid wurden 0,3 g Oxalsäure isoliert.

[1]) Darstellung nach B. **45**, 2856 (1912).

[2]) Darstellung nach B. **20**, 592 (1887).

Digitized by Google

Phenylglycerinsäure (mit 2 O pro Mol). 1 g wurde im Dampfstrom oxydiert (10 Minuten). Im Destillat fanden sich 0,25 g Benzaldehyd, ferner ergaben sich 0,15 g Benzoesäure und 0,15 g Oxalsäure.

p-Chlorhydroximtsäure, aus p-Chlorzimtsäure durch Hydrierung mit Natriumamalgam erhalten, wurde (mit 3 O pro Mol) innerhalb 45 Minuten oxydiert.

γ-Phenylbuttersäure.

Benzoylpropionsäure (I): Die Darstellung nach Burker[1]) wurde in folgender Weise modifiziert: Zu 100 g Benzol werden 10 g feingepulvertes Bernsteinsäureanhydrid gegeben, und innerhalb 6 Stunden 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid in 4 Portionen unter stetem Schütteln auf der Maschine zugesetzt. Nach 36 Stunden Schütteln wird nach Burker aufgearbeitet. Ausbeute 10 g; Schmelzp. 116° (nach Umkrystallisieren aus Wasser).

Hydrazon-anhydrid der Benzoylpropionsäure,

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.CH_2.\dot{C}O$$
$$\qquad\quad N\text{————}NH$$

Die Ketosäure wird mit einem Äquivalent verdünnten Hydrazinhydrates übergossen, in dem sie sich bei Wasserbadtemperatur löst. Nach einstündigem Erwärmen ist das Hydrazid in langen weißen Nadeln ausgefallen. Ausbeute 90 Proc. d. Th., Schmelzp. 153°.

0,2345 g Subst.: 36,70 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ Ber. N 17,84 Gef. N 18,02.

Zur Reduktion des Hydrazons nach Wolff[2]) wird 1 g Natrium in 10 g absolutem Alkohol gelöst, dazu 10 g der Substanz gegeben und im Bombenrohr 12 Stunden auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser herausgelöst, zur Verjagung des Alkohols $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und angesäuert. Die abgeschiedene ölige Säure wird mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Siedep.$_{18}$ mm 170°. (Ist das feste Destillat noch gefärbt, so wird es aus Petroläther umkrystallisiert.) Schmelzp. 50°. Ausbeute 50 Proc. d. Th.

0,2122 g Subst. verbrauchten 13,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber. Mol = 163 Gef. Mol = 164.

Oxydation (3 O pro Mol). Angewandt 2 g Säure, Dauer $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Die Fällung mit HCl ergab 1,2 g Säure vom Schmelzp. 50°, in der mittels Wasserdampf merkliche Mengen von Benzoesäure nachgewiesen wurden. Es lag

[1]) A. ch. [5] 26, 435 (1882). [2]) B. 44, 2760 (1911).

Digitized by Google

also ein Gemisch von Ausgangsmaterial und Benzoesäure vor, dem möglicherweise noch bei der Oxydation entstandene Hydrozimtsäure bzw. Phenylessigsäure beigemengt war. Um die Benzoesäure und γ-Phenylbuttersäure wenigstens der Größenordnung nach zu bestimmen, wurde titriert und (unter Vernachlässigung der allenfalls entstandenen anderen Säuren) das Mengenverhältnis dieser beiden Säuren berechnet. So ergaben sich nach dem gefundenen Äquivalent von 147 etwa 0,5 g Benzoesäure und 0,7 g Ausgangsmaterial.

Mit Phenylhydrazin wurde 0,25 g Phenylglyoxylsäure ausgefällt[1]); ein im Dampfstrom angestellter Versuch ergab keinen Benzaldehyd.

β-Benzoylpropionsäure (3 O pro Mol). 4 g wurden im Dampfstrom in 20 Minuten oxydiert. Im Destillat fand sich 0,05 g Benzaldehyd. Mit Salzsäure fiel ein Säuregemisch, das mittels Schwefelkohlenstoff in 1,2 g Benzoesäure und 0,8 g Ausgangsmaterial zerlegt wurde; mit Phenylhydrazin oder Calciumchlorid keine Niederschläge, Prüfung auf Malonsäure negativ.

γ-(p-Chlor-phenyl)-buttersäure.

β-(p-Chlorbenzoyl)-propionsäure: 120 g Chlorbenzol, 10 g Bernsteinsäureanhydrid und 15 g Aluminiumchlorid werden unter Rühren bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf 40—50° erwärmt, nach Zusatz von Salzsäure das Chlorbenzol mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Erkalten die abgeschiedene Säure abgesaugt. Aus Wasser umkrystallisiert bildet sie farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwerer in Benzol und Ligroin. Ausbeute 10 g.

0,1911 g Subst.: 0,3957 g CO_2, 0,0716 g H_2O. — 0,1458 g Subst. verbrauchten 6,85 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{10}H_9O_3Cl$	Ber.	C 56,47	H 4,24	Mol 212,5
	Gef.	„ 56,50	„ 4,20	„ 213.

Hydrazonanhydrid. Wie bei der chlorfreien Substanz, Ausbeute 90 Proc. d. Th. Schmelzp. 178°.

0,1542 g Subst.: 19,85 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_9ON_2Cl$	Ber. N 14,62	Gef. N 14,80.

[1]) Bei einer Wiederholung des Versuchs blieb diese Fällung aus, von 5 Versuchen ergaben nur zwei Phenylglyoxylsäure.

Digitized by Google

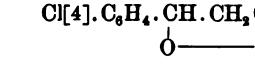
p-Chlorphenylbuttersäure. Wie die chlorfreie Säure. Ausbeute zwischen 29 und 30 Proc. d. Th. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin farblose Krystalle. Schmelzp. 62°, Siedep. 185°/12 mm.

0,2121 g Subst. verbrauchten 10,78 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ Ber. Mol 198,5 Gef. Mol 196,8.

Oxydation. 0,5 g waren mit 3 O pro Mol in 20 Minuten oxydiert.

γ-(p-Chlor-phenyl)-butyrolacton,



Aus p-Chlorbenzoyl-propionsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam nach der von Pechmann[1]) bei der chlorfreien Säure angewandten Methode. Die Isolierung erfolgte durch Hochvakuumdestillation. Siedep.$_{1-2\ mm}$ 140—150°, Siedep.$_{15\ mm}$ 210°. Farblose sirupöse Flüssigkeit, in Eiskochsalzgemisch nicht erstarrend.

0,4025 g Subst.: 0,2841 g AgCl.

$C_{10}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 17,96 Gef. Cl 17,46.

δ-Phenylvaleriansäure.

In der von Skita[2]) angegebenen Apparatur wurden 15 g Cinnamalessigsäure[3]) in 150 ccm Methylalkohol (mit 0,15 g Palladiumchlorür und 0,25 g Gummiarabicum) hydriert. Dauer der Reaktion 3 Stunden, Wasserstoffverbrauch anfangs äußerst lebhaft. Nach Abdampfen des Methylalkohols wurde das Produkt in Lauge gelöst, filtriert und die Phenylvaleriansäure ausgefällt. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Schmelzp. 58°.

0,2122 g verbrauchten 11,86 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. Mol 178 Gef. Mol 179.

Die bisher benutzten Umwege[4]) erwiesen sich also als unnötig.

Oxydation (3 O pro Mol). 2 g wurden im Dampfstrom in $^1/_2$ Stunde oxydiert. Im Destillat kein Benzaldehyd.

---

[1]) B. 15, 890 (1882). [2]) Skita, B. 42, 1627 (1909).

[3]) Nach Diehl u. Einhorn, B. 18, 2324 (1885). — Wenn Natriumhypochloritlösung mittels Soda und Chlorkalk bereitet, Ausbeute nur 30—40 Proc. d. Th.; noch schlechter mit stärker alkalischem Hypochlorit.

[4]) Vgl. Staudinger, B. 56, 713 (1923).

Digitized by Google

Mit HCl fiel 1 g eines Säuregemisches (Schmelzp. 50°) aus, das viel Ausgangsmaterial enthielt. Zum Nachweis wurde der größte Teil der n-Phenylvaleriansäure in neutraler Lösung als schwer lösliches Zinksalz gefällt, dann das Filtrat angesäuert und Benzoesäure mittels Wasserdampf nachgewiesen. Die Titration des Gemisches ergab das Äquivalent 162, unter Nichtberücksichtigung allenfalls bei der Oxydation entstandener niederer Arylfettsäure errechnet sich daraus ein Gehalt von 0,4 g Benzoesäure. Die Fällung mit Calciumchlorid ergab 0,2 g Oxalsäure. Eine Ketosäure konnte nicht gefunden werden.

γ-Benzoylbuttersäure[1]) (II). 1,5 g wurden mit 3 Atomen Sauerstoff pro Mol im Dampfstrom in $^1/_2$ Stunde oxydiert. Im Destillat wurde nichts gefunden. Mit Salzsäure fiel 0,85 g Säure aus. Schmelzp. 115—118°. Die Titration ergab ein Mol von 157; daraus würden sich 0,2 g Benzoesäure und 0,65 g Ausgangsmaterial errechnen. Mit Calciumchlorid wurden 0,2 g Oxalsäure bestimmt, die Prüfung auf höhere Dicarbonsäuren, ebenso die auf Phenylglyoxylsäure ergab ein negatives Resultat.

p-Methylhydrozimtsäure (III).

p-Methylzimtsäure. Die von Kröber[2]) angegebene Synthese nach Perkin wurde etwas modifiziert: 10 g p-Toluylaldehyd wurden mit 12 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat, 24 g Essigsäureanhydrid und etwas Jod (etwa 0,1 g) im Bombenrohr 12 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Aufarbeitung nach Kröber ergab 5—6 g Säure vom Schmelzp. 168°.

p-Methylhydrozimtsäure wurde durch Hydrierung mit Natriumamalgam und verdünntem Alkohol leicht erhalten.

Oxydation (3 O pro Mol). 2 g waren in $^1/_2$—1 Stunde oxydiert. Mit Salzsäure fiel ein Gemisch aus, das mit heißem Ligroin ausgelaugt wurde, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Der Rückstand schmolz bei etwa 280° unter Zersetzung. Die Titration ergab das Äquivalent 96,5, das mit dem der zweibasischen Hydrozimt-p-carbonsäure (IV) von 97 übereinstimmt. Ausbeute etwa 0,8 g.

[1]) Darstellung nach C. r. 155, 289 (1912) u. 156, 1685 (1913).
[2]) Kröber, B. 23, 1033, 1898 (1890).

Digitized by Google

Oxydation der normalen Fettsäuren.

Zur *Aufarbeitung* wurde nach dem Abfiltrieren des Braunsteins mit Salzsäure angesäuert und die dampfflüchtigen Produkte mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther vorsichtig (Fraktionieraufsatz) abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Essigsäure geprüft (Geruch) und schließlich destilliert. Wir erhielten dabei niemals niedere Fettsäure, sondern die ganze Menge ging beim Siedepunkt des Ausgangsmaterials innerhalb weniger Grade über und wurde durch Titration als solches erkannt. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde Oxalsäure in bekannter Weise bestimmt, danach die überschüssige Essigsäure abgedampft, der Rückstand salzsauer gemacht und mit Äther extrahiert. Es konnten dabei keine definierten Produkte (höhere Dicarbonsäure) mehr erhalten werden. Es blieb stets nur ein geringer schmieriger Rückstand.

Ergebnisse.

Angewandt je 5 g	At. O	Nach Min.	$C_2O_4H_2$ in g	Säure zurück in g	Äquivalent der zurückerhalt. Säure	
					Gef.	Ber.
Valeriansäure	5	60	3,5	1,5	103	104
Capronsäure	5	15	2,9	1,5	116	116
Heptansäure	5	15	2,5	2,0	128	130
Caprylsäure	5	15	2,0	2,0	146	144

Oxydation bei Zimmertemperatur führte bei Valeriansäure (Dauer 4 Wochen) und Capronsäure (Dauer 3 Wochen) zu den gleichen Produkten und in gleicher Menge wie in der Hitze.

Korksäure. 5 g wurden in der bei den fettaromatischen Säuren üblichen Weise, jedoch mit 5 Atomen Sauerstoff pro Mol, oxydiert. Dauer 3—4 Stunden. Mit Salzsäure fielen 2,3 g Säure aus, deren Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Wasser 140° betrug: Ausgangsmaterial (Mischschmelzprobe). Mit Chlorcalcium fielen 1,1 g Oxalsäure. Andere Oxydationsprodukte fanden sich nicht.

Azelainsäure. 5 g waren mit 5 Atomen Sauerstoff pro Mol in 3 Stunden oxydiert. Aufarbeitung genau wie bei Korksäure. Es ergaben sich 1 g Oxalsäure und 2,85 g Ausgangsmaterial.

Digitized by Google

Margarinsäure.

Stearinsäuremethylester: 100 g Stearinsäure werden mit 800 ccm 2—3-proc. methylalkoholischer Salzsäure 10 Minuten gekocht. Beim Abkühlen in Eis scheidet sich dann der Stearinsäuremethylester in Krystallen aus; im Vakuum rektifiziert, Ausbeute 90 Proc. d. Th.

1,1-Diphenyl-octadecen (VI).

Aus 60 g Brombenzol (2,2 Mol), 9,5 g Magnesium (1,1 Mol) und 250 ccm absolutem Äther wird eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid dargestellt und 50 g Stearinsäuremethylester (1 Mol) gelöst in 100 ccm absolutem Äther langsam zulaufen gelassen, wobei nur eine sehr schwache Reaktion zu bemerken ist. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 bis 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten und dann unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus der ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Wasserdampf von Benzol und Diphenyl befreit und im Vakuum fraktioniert. Dabei entsteht aus dem gebildeten Carbinol (V) bei etwa 200° unter lebhafter Wasserabspaltung der ungesättigte Kohlenwasserstoff. Besser ist es aber, zuerst unter normalem Druck auf 220—240° zu erhitzen, bis die sich durch prasselndes Geräusch anzeigende Wasserabspaltung nach $^1/_2$—1 Stunde beendet ist. Nachdem noch geringe Spuren von Diphenyl im Vakuum zwischen 150° und 200° übergegangen, destilliert nahezu der gesamte Kolbeninhalt zwischen 280—300° über. Bei nochmaliger Destillation zeigt das Produkt den Siedep. 282—283° bei 18 mm. Für die Weiterverarbeitung ist aber das Rohprodukt ohne weitere Reinigung verwendbar. Ausbeute 60 g = 75 Proc. d. Th.

Schwach gelbliches Öl, im Kältegemisch leicht erstarrend. Der Schmelzpunkt wurde zu −1° gefunden, indessen beginnt das Produkt nach einigen Tagen schon bei Zimmertemperatur Krystalle anzusetzen. In Chloroformlösung addiert es leicht Brom (in Tetrachlorkohlenstoff nicht) und kann so auf etwa 1—2 Proc. genau titriert werden:

0,5952 g Subst. verbrauchen 29,2 ccm $^n/_{10}$-Bromlösung.

$C_{30}H_{44}$ Mol Gef. 408 Ber. 404.

Margarinsäure: 50 g des Äthylens werden in der zehnfachen Menge Eisessig bei 60—70° gelöst und unter Rühren

Digitized by Google

eine Lösung von 26 g Chromsäureanhydrid (2 Mol) in 30 ccm Wasser im Verlaufe einer halben Stunde zugetropft. Die Lösung bleibt dabei dauernd rein grün. Danach wird im Vakuum der größte Teil des Eisessigs abdestilliert, wobei im Kolben ein zäher grüner Rückstand verbleibt; dieser wird mit $^1/_2$ Liter 10-proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1 Stunde erhitzt, bis alles Chrom in Lösung gegangen ist und auf der grünen Lösung eine farblose Ölschicht schwimmt. Dann wird in 1 Liter gesättigte Kochsalzlösung gegossen und 2 mal mit Äther extrahiert. Mit Wasserdampf geht daraus zunächst noch Essigsäure über, dann die Hauptmenge des Benzophenons. Wenn nach mehreren Stunden nur noch wenig Öl übergeht, wird das Produkt im Vakuum destilliert: Der Vorlauf bis 180° (20 mm) enthält noch Benzophenon, während bei 190—200° die Hauptmenge der Margarinsäure übergeht. Schließlich steigert man die Temperatur auf 290—300°, wobei noch unverändertes Äthylen zurückerhalten wird. Zuletzt bleibt im Kolben ein ziemlich beträchtlicher grüner Rückstand von verharzten Produkten. Ausbeute 15 g Margarinsäure (56 Proc. d. Th.) und 10 g Äthylen. Wird Vorlauf und zurückgewonnenes Äthylen weiter aufgearbeitet, so ergibt sich eine Gesamtausbeute von 40 g Margarinsäure aus 100 g Stearinsäure.

Das erhaltene Produkt ist schon ziemlich rein und zeigt nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmelzp. 60—61°.

0,2427 g Subst. verbrauchen 9,05 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{17}H_{34}O_2$ Ber. Mol 270,27 Gef. Mol 269,3.

Margarinsäurephenylester. Das aus 15 g Margarinsäure mit 100 g Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid wird mit 5,5 g Phenol $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Reaktion beendet ist, das Produkt in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge mehrfach durchgeschüttelt, der Äther schließlich getrocknet und abgedampft. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine wachsähnliche Masse, die zur völligen Reinigung unter Anwendung von Tierkohle aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute 15 g, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 37°. Siedep.$_{11\,mm}$ 240—250° unter merklicher Zersetzung.

0,2190 g Subst.: 0,6392 g CO_2, 0,2110 g H_2O.

$C_{23}H_{38}O_2$	Ber.	C 79,70	H 11,06
	Gef.	„ 79,60	„ 10,78.

Digitized by Google

Überhitzung des Margarinsäurephenylesters. 20 g wurden im Einschmelzrohr 72 Stunden auf 328° erhitzt. Beim Öffnen entwich viel brennbares Gas. Das dickflüssige, schwarze, übelriechende Reaktionsprodukt wurde im Vakuum (13 mm) destilliert. Dabei erhielt man:

1. bei 80—90° 4 g Phenol (Geruch, Schmelzpunkt, Eisenchloridreaktion).

2. bei 130—140° 2,5 g einer farblosen Flüssigkeit; in Äther aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt und nochmals destilliert: Siedep.$_{15\,mm}$ 130°, Schmelzp. +5°, n-*Tetradekan.*

0,1860 g Subst.: 0,2262 g CO_2, 0,5880 g H_2O.

$C_{14}H_{30}$	Ber.	C 86,14	H 13,86
	Gef.	„ 86,22	„ 13,61.

3. bei 170—190° 4,5 g Margarinsäure, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Schmelzp. 60° (Mischschmelzprobe).

4. Von 200—250° unter merklicher Zersetzung noch 4 g einer gelblichen halbfesten Masse über, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol (Tierkohle) noch Ausgangsmaterial (Schmelzp. 35°) erhalten wurde.

Pentadekansäure.

Palmitinsäuremethylester: Darstellung analog dem Stearinsäureester. Es empfiehlt sich aber hier, nicht abzusaugen, sondern den Methylalkohol völlig abzudampfen, den Rückstand mit Äther aufzunehmen und mit Kaliumbicarbonat zu schütteln. Danach wird im Vakuum destilliert.

Diphenyl-hexadecen.

Aus 50 g Methylester mit 10 g Magnesium, 66 g Brombenzol und 250 ccm absolutem Äther wie oben. Die Wasserabspaltung geht hier bedeutend schlechter vor sich als bei dem Carbinol aus Stearinsäure. Es ist nötig, 2 Stunden unter gewöhnlichem Druck auf 280—300° zu erhitzen; dann destilliert man das zwischen 250° und 280° (13 mm) Übergehende ab. Bei nochmaliger Destillation ergibt sich ein Siedepunkt 265—270°/13 mm unter geringer Zersetzung. Ausbeute 40 g (57 Proc. d. Th.). Gelbliches Öl; scheidet bei Zimmertemperatur farblose Krystalle aus vom Schmelzp. 17—18°, addiert Brom in Chloroform.

0,1995 g Subst.: 0,6501 g CO_2, 0,1964 g H_2O.

$C_{28}H_{40}$	Ber.	C 89,29	H 10,75
	Gef.	„ 88,87	„ 11,01.

Pentadekansäure: 40 g des Äthylens werden in 400 g Eisessig mit 24 g Chromsäureanhydrid oxydiert. Aufarbeitung wie oben; die

Digitized by Google

Vakuumdestillation ergibt: 10 g vom Siedep.$_{15\,mm}$ 220—240°, Pentadekansäure, und 8 g Siedep. 260—280°, unverändertes Äthylen. Insgesamt erhält man aus 100 g Palmitinsäure 25 g Pentadekansäure. Das Rohprodukt wird aus Petroläther umkrystallisiert und schmilzt dann bei 50°.

0,1990 g Subst. verbrauchen 8,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{15}H_{30}O_2$ Ber. M = 242 Gef. M = 246.

Heptadecensäure.

$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8COOH$.

Ölsäuremethylester: Ölsäure wird mit der 4—5fachen Menge der oben verwendeten methylalkoholischen Salzsäure gekocht und, wie bei Palmitinsäure angegeben, weiter verarbeitet. Siedep. 15 mm, 215—216°.

1, 1-Diphenyloctadekadien-1, 9. 50 g Ölsäuremethylester mit 60 g Brombenzol und 9,5 g Magnesium wie oben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Wasserabspaltung aus dem Carbinol erfolgt hier äußerst leicht, worauf dann fast die ganze Menge bei 285—290° (20 mm) übergeht. Ausbeute 51 g = 75 Proc. d. Th.

Nahezu farbloses Öl, Siedep.$_{15}$ 285—286°. In Eiskochsalzgemisch nicht erstarrend, entfärbt Bromlösung.

0,1594 g Subst.: 0,5243 g CO_2, 0,1510 g H_2O.

$C_{30}H_{42}$	Ber.	C 89,46	H 10,54
	Gef.	„ 89,69	„ 10,59.

Die Oxydation erfolgt mit den bei Margarinsäure angegebenen Mengen in gleicher Weise. Nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure wird die farblose Ölschicht direkt abgehoben und nach 3stündigem Behandeln mit Wasserdampf im Vakuum destilliert (15 mm).

Aus 100 g Äthylen wurden erhalten: bei 170—190° noch etwas Benzophenon, bei 220—240° 32 g Heptadecensäure und bei 280—300° 32 g unverändertes Äthylen. Dieses wird weiter verarbeitet, die Säurefraktion nochmals rektifiziert.

Leicht gelbliche Flüssigkeit, Siedep. 20 mm 226—227°, Schmelzpunkt − 1°, addiert Brom; das Bleisalz ist in Äther löslich. Zur Analyse wurde die Säure über das Bariumsalz gereinigt (letzteres mit Essigester von den anhaftenden Ölspuren befreit).

0,2541 g Subst. verbr. 9,56 ccm $^n/_{10}$-NaOH. — 0,1587 g Subst.: 0,4434 g CO_2, 0,1704 g H_2O.

$C_{17}H_{32}O_2$	Ber.	C 76,05	H 12,03	Mol 258,3
	Gef.	„ 76,20	„ 12,01	„ 265,8.

Digitized by Google

Hydrierung: 5 g Heptadecensäure werden in 100 ccm Methanol mit 50 mg Gummiarabicum in 1 ccm Wasser und 3 ccm 1-proc. Palladiumchlorürlösung versetzt in Skitas Apparat 3 Stunden geschüttelt. Nach Filtrieren und Einengen krystallisiert reine Margarinsäure aus. Schmelzp. 61°. Mischprobe.

Umlagerung mit salpetriger Säure (Elaidinreaktion) stieß auf Schwierigkeiten. Beim Einleiten der aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelten Gase in Heptadecensäure wurde diese sichtlich sirupöser, war aber nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Dioxymargarinsäure wird aus Heptadecensäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig nach der Methode von Hilditch[1]) als feste, farblose Säure erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 94° schmilzt. Ausbeute 50 Proc. d. Th.

0,1594 g Subst.: 0,3952 g CO_2, 0,1592 g H_2O.

$C_{17}H_{34}O_4$	Ber. C 67,49	H 11,34
	Gef. „ 67,61	„ 11,17.

Oxydation der Heptadecensäure: 10 g des Methylesters, gelbliches Öl vom Siedep.$_{15}$ 195°, mit Salzsäure in Methanol wie die Homologen leicht zu erhalten, wurden nach dem von Armstrong und Hilditch[2]) bei Ölsäure angewandten Verfahren mit acetonischem Permanganat oxydiert. Bei der Trennung der Oxydationsprodukte mit Petroläther wurde die darin lösliche Säure nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zunächst mit Wasserdampf, dann für sich destilliert, und so 1 g *Pelargonsäure* mit charakteristischem Geruch erhalten, wie die nach erneuter Destillation ausgeführte Titration bewies.

$C_9H_{18}O_2$ Ber. Mol 158,1 Gef. Mol 155.

Der petrolätherunlösliche Rückstand von 3,5 g zeigte mit Benzol extrahiert und zweimal aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzp. 139—140° und war also Korksäure; Mischprobe.

---

[1]) C. 1926, II, 2155. [2]) C. 1925, I, 1586.

Digitized by Google

0,2352 g Subst. verbrauchten 30,25 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
$C_8H_{14}O_4$ Ber. Äquivalent 77,1 Gef. 77,7.

Abbau von Cyclohexylessigsäure (IX).

Cyclohexylessigsäuremethylester: 4,5 g Säure wurden mit der 10fachen Menge der üblichen methylalkoholischen Salzsäure 3 Stunden gekocht und dann destilliert. Siedep.$_{20}$ 105°, Ausbeute 3 g.

Diphenylcyclohexyläthylen (X): Auf 3 g Ester wurden 7 g Brombenzol und 1 g Magnesium angewandt und in gewohnter Weise gearbeitet. Durch Erhitzen auf 200—220° wurde aus dem Carbinol Wasser abgespalten, worauf das gebildete Äthylen etwa 3,5 g eines gelblichen, sehr viscosen, auch in der Kältemischung nicht völlig erstarrenden Produktes erhalten wurde, das in Chloroformlösung leicht Brom addierte, Siedep.$_{15}$ 210—215°.

Oxydation: Auf 3 g Äthylen in 30 ccm Eisessig wurden 2,3 g Chromsäureanhydrid angewandt. Nach der Oxydation wurde mit Lauge übersättigt, das Benzophenon mit Dampf abgetrieben, dann wieder angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Ätherrückstand wurde bei 40—50° im Vakuum die Essigsäure entfernt. Es blieben 0,6 g einer Säure zurück, die durch ihr Amid (Schmelzp. 182°) als Cyclohexancarbonsäure erkannt wurde (Mischschmelzprobe!).

Abbau der p-Methylcyclohexancarbonsäure (XII).

Aus 15 g ihres Methylesters wurden mit 5 g Magnesium und 35 g Brombenzol 25 g

1-Methyl-4-diphenylmethylen-cyclohexan (XIII)

erhalten. Das Reaktionsprodukt zeigt den Siedep.$_{12}$ 200° und bildet eine viscose Masse, die durch Kühlen und Reiben erstarrt und aus Alkohol in schönen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 65° erhalten werden kann. (Wegen der merklichen Dampfflüchtigkeit darf nach der Grignardreaktion die Wasserdampfdestillation nicht allzulange fortgesetzt werden.)

Digitized by Google

0,2045 g Subst.: 0,6868 g CO_2, 0,1544 g H_2O.

$C_{20}H_{22}$	Ber.	C 91,54	H 8,45
	Gef.	„ 91,59	„ 8,45.

In Chloroformlösung entfärbt das Produkt Brom nicht!

Oxydation: 21 g des Äthylens wurden in 200 g Eisessig mit 16 g Chromsäureanhydrid (entsprechend 2 Atom Sauerstoff) oxydiert. Danach wurde mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging sofort ein leichtes pfefferminzartig riechendes Öl über, das mit Äther aufgenommen und destilliert wurde. Es zeigte den Siedepunkt des *p-Methylcyclohexanons* von 162°. Ausbeute 4 g.

Zur Identifizierung wurde das Semicarbazon dargestellt (Schütteln mit wäßriger Semicarbazidlösung), das nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmelzp. 198° zeigte.

Über Malonitril und Malonitrilkondensationen. I;

von *Rudolf Schenck* und *H. Finken.*

Mitarbeiter: P. Michaelis und Fr. Pleuger.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingelaufen am 15. März 1928.)

Physikochemische Untersuchungen, welche wir durchzuführen gedachten, nötigten uns zur Beschaffung von bestimmt konstituierten ungesättigten organischen Verbindungen; um sie zu erhalten, versuchten wir u. a. *Malonitril*, welches im Chemischen Institut der Universität Münster in größeren Mengen zur Verfügung stand, nachdem E. Ott für seine Darstellung ein gute Ausbeuten lieferndes Verfahren ausgearbeitet hatte, mit anderen Stoffen zu kondensieren. Wir gingen zunächst dabei ähnlich vor wie E. Erlenmeyer[1]) jr. und J. Volhard[2]), welche aus Benzylcyanid und Oxalsäure-

[1]) B. 22, 1483 (1889); A. 271, 137 (1892).

[2]) A. 282, 1 (1894).

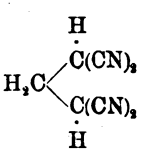
Digitized by Google

ester unter der Einwirkung von Natriumäthylat Salze von der Zusammensetzung I und II erhalten hatten, deren letzteres Volhard die Synthese der Vulpinsäure ermöglichte, während das erste eine Reihe sehr schöner und gut krystallisierender Abkömmlinge lieferte.

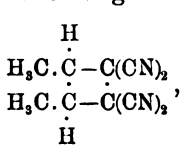
I $C_6H_5.\underset{\underset{CN}{|}}{C}:C(ONa).COOC_2H_5$, II $C_6H_5.\underset{\underset{CN}{|}}{C}:C(ONa).\underset{\underset{CN}{|}}{C}(ONa):\underset{\underset{CN}{|}}{C}.C_6H_5$,

III $(CN)_2:C:CHOC_2H_5$.

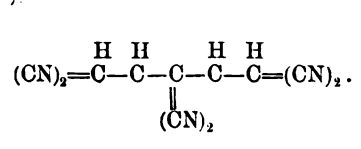
Mit Malonitrilkondensationen hat sich in den letzten Jahren O. Diels[1]) beschäftigt; er vereinigte das Malonitril unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit Orthoameisensäureester und erhielt dabei Äthoxymethylenmalonitril (III). Ferner kondensierte er mit oder ohne Zuhilfenahme von Piperidin als Überträger Malonitril mit Acetaldehyd und mit Formaldehyd. Die Umsetzungen führten ihn einerseits zu dem Äthyliden- und dem Methylen-bismalonitril (IV), andererseits zu den komplizierteren Gebilden V und VI, deren Entstehung die hohe Reaktionsfähigkeit der Komponenten und ihrer ersten Produkte, welche selbst nicht in die Erscheinung treten, erkennen läßt.



IV



V



VI

Sonst ist merkwürdig wenig über die Umsetzungen des Malonitrils gearbeitet worden, obgleich dessen hohe Reaktionsfähigkeit dazu verlocken mußte. Es mag das an der verhältnismäßig schweren Zugänglichkeit des Materials gelegen haben; da diese für uns nicht bestand, haben wir uns mehr als ursprünglich unsere Absicht war, in die Malonitrilversuche vertieft; bei den sehr glatt verlaufenden Umsetzungen, dem guten Krystallisationsvermögen der entstehenden Verbindungen und ihren interessanten Eigenschaften haben wir uns zu einem Aufgeben des Arbeits-

[1]) B. 55, 3439 (1922); B. 56, 2079 (1923).

Digitized by Google

feldes nicht entschließen können, trotzdem es weitab von unserm eigentlichen Hauptgebiete liegt.

Unsere Kondensationsversuche bewegten sich in zwei verschiedenen Richtungen. Einmal studierten wir die Einwirkung von Malonitril auf Ketone und zweitens seine Umsetzung mit Säureestern verschiedener Art in Gegenwart von trockenem Ammoniak, Diäthylamin, Natrium- und Kaliumäthylat als Kondensationsmitteln. Bei diesen Versuchen beobachteten wir das Auftreten von Nebenprodukten, welche auch durch die Kondensationsmittel aus Malonitril allein gebildet werden und durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als Malonitril–Polymere festgestellt wurden.

Der Besitz größerer Mengen des bei 31,5° schmelzenden, mit einem ausgezeichneten Lösungsvermögen für Stoffe verschiedenster Art ausgestatteten Malonitrils lud weiter zu einer Prüfung seiner Eignung als kryoskopisches Lösungsmittel ein, und zur Durchführung einer ganzen Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen an bekannten Substanzen.

Fürs erste berichten wir hier über die Kondensation von Malonitril mit Estern; eine zweite Arbeit wird folgen.

Es war anzunehmen, daß Malonitril sich in ähnlicher Weise wie Benzylcyanid mit Oxalsäureester würde vereinigen lassen und daß als Produkte der Reaktion zwei verschiedene Stoffe entständen, je nachdem ein (VII) oder zwei (VIII) Mol Malonitril mit einem Mol Oxalsäureester zusammengebracht werden.

$(CN)_2 : C : C(OK).COOR$, VII $(CN)_2 : C : C(OK).C(OK) : C : (CN)_2$. VIII

Ganz nach Belieben kann man in der Tat die Kondensation eines Moleküls Oxalester mit einem oder mit zwei Malonitrilmolekülen erreichen. Im ersten Fall empfiehlt es sich, einen Überschuß des Esters, im zweiten Fall des Nitriles zu verwenden. Es scheint so, als ob beide Bildungsreaktionen nebeneinander verlaufen und durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht werden. Es entstehen die beiden Verbindungen VII und VIII. Die Darstellung der ersten bietet gar keine Schwierigkeiten und liefert Ausbeuten von

Digitized by Google

etwa 75—80 Proc. Diese Estersalze sind in Alkohol schwer löslich und fallen schwach gelblich oder rötlich gefärbt aus der Lösung heraus. Die Verunreinigungen lassen sich durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol und Kochen der Lösung mit etwas Tierkohle entfernen. Das Äthylester–Kaliumsalz fällt aus dem Filtrat beim Abkühlen in seideglänzenden biegsamen Nadeln, die entsprechende Methylverbindung in derberen Kryställchen aus. Beide sind im reinen Zustande schneeweiß und in Wasser gut löslich.

Aus der alkoholischen oder kalten wäßrigen Lösung der reinen Kaliumsalze werden durch Silbernitrat Silbersalze als weiße Niederschläge gefällt; das der Äthylverbindung läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und ohne Zersetzung bei 110° trocknen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 176°. Das Silbersalz der Methylverbindung ist schwerer löslich und läßt sich nicht gut umkrystallisieren. Im trocknen Zustand sind beide recht licht- und temperaturbeständig. Beim stärkeren Erhitzen wird das Methylsilbersalz nach und nach braun, um sich zwischen 255° und 260° unter Gasentwicklung und Schwärzung plötzlich zu zersetzen.

Wäßrige Lösungen von Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankalium lösen die festen Silbersalze schon bei Zimmertemperatur spielend.

Diese Silbersalze haben uns bei der Darstellung verschiedener weiterer Verbindungen, über welche wir im Rahmen dieser Abhandlung berichten werden, sehr gute Dienste geleistet.

Zur Entstehung des *Tetranitril-kaliumsalzes* bedarf es eines Malonitrilüberschusses und einer genügenden Menge von Kaliumalkoholat in den Reaktionsgemischen. Sind diese vorhanden, so scheidet sich aus ihm allmählich ein orange- bis ziegelroter Niederschlag von Kaliumsalz ab, dessen Kaliumgehalt geringer als der des Tetranitrilsalzes ist. Das letztere ist in dem Niederschlag enthalten, aber in Mischung mit nicht unbeträchtlichen Mengen der oben beschriebenen Estersalze. Es gelingt jedoch, da die Estersalze leichter löslich sind als das Tetranitrilsalz, das letztere durch fraktionierte Krystallisation aus wäßrigem Alkohol so anzureichern, daß sein Kaliumgehalt dem theoretischen Werte schließlich sehr nahe kommt.

Die kaliumreichsten Präparate zeigen ziegelrote Farbe und sind in Wasser mit roter Farbe gut löslich. Durch

Digitized by Google

Silbernitrat wird aus den Lösungen das ebenfalls rote Disilbersalz des Tetranitrils gefällt, durch verdünnte Schwefelsäure der gallertige, nicht abzufiltrierende Niederschlag des freien Tetranitriles.

Es war von Interesse festzustellen, ob auch andere Ester sich unter den gleichen Bedingungen wie die Ester der Oxalsäure mit Malonitril kondensieren lassen. Wir fanden, daß *Ameisen-* und *Cyanameisensäureester* ebenso leicht mit Malonitril reagieren wie die Oxalester. *Benzoesäureäthylester* dagegen zeigt keine Einwirkung. Der aus der Kaliumäthylat enthaltenden alkoholischen Lösung in glänzenden Schuppen ausfallende Niederschlag besteht aus einem Kaliumäthylat-anlagerungsprodukte des Benzoesäureäthylesters. Auch Kohlensäurediäthylester liefert mit Malonitril und Kaliumäthylat in absolut alkoholischer Lösung einen Niederschlag, welcher stickstoffhaltig ist, aber eine Mischung verschiedener Stoffe zu sein scheint. Die Untersuchungen über dieses Produkt sind noch nicht abgeschlossen.

Den Kondensationsprodukten von Malonitril und Ameisensäure bzw. Cyanameisensäureester müßten wir nach ihrer Entstehung die Formeln IX und X geben. Das erste der beiden Salze zeigt nahe Beziehungen zu dem von O. Diels und Schülern durch Kondensation von Malonitril mit Orthoameisensäureester hergestellten Äthoxymethylen-malonitril (III).

IX $(CN)_2 : C=CHOK$, X $(CN)_2 : C=C(CN)OK$.

Ersteres ist das Salz, letzteres der Äthylester eines Enols von kräftig saurem Charakter, des *Oxymethylen-malonitrils.*

Während bei der Kondensation von Ameisensäureester mit Malonitril die Richtigkeit der Formel durch die Elementaranalyse bestätigt wird, sind bei der zweiten Kondensation Formel und Analysenwerte absolut nicht in Einklang zu bringen. Die vermutete Verbindung bildet sich wahrscheinlich zunächst, erfährt dann aber eine Umsetzung mit dem Lösungsmittel Alkohol. Der Geruch zeigt die Abspaltung von Blausäure an, der hohe Kohlenstoffgehalt und die niederen Werte für Stickstoff und Kalium weisen auf

Digitized by Google

die Bildung der Verbindung XI hin. Es wird also eine

XI $(CN)_2:C=C:(OC_2H_5)OK$, XII $NC(H_5C_2O):C=C(CN)OK$

Cyangruppe gegen eine Äthoxygruppe ausgetauscht. Eventuell muß damit gerechnet werden, daß eine Cyangruppe des Malonitrilrestes ersetzt wurde und daß die Formel XII gültig ist. Die Beständigkeit der aus Ameisen- und Oxalestern erhaltenen Kondensationsprodukte sprechen aber für die größere Wahrscheinlichkeit der ersten Annahme.

Beide Salze sind durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet, namentlich das aus Ameisenester erhaltene kommt beim langsamen Abkühlen aus wäßrig alkoholischer Lösung (90 Proc. Alkohol) in zentimeterlangen, zu Drusen vereinigten kräftigen Nadeln heraus. Die Verbindungen fallen bei der Darstellung schon in sehr reinem Zustande aus; sie sind ein ganz klein wenig gelblich gefärbt, werden aber genau wie die Oxalesterverbindungen beim Umkrystallisieren mit Tierkohle vollständig weiß.

Beim Umsetzen mit Silbernitrat entstehen genau wie bei den Abkömmlingen der Oxalsäureester in der Kälte schwer lösliche, aus warmem Wasser schlecht umkrystallisierbare Silbersalze.

Die Lösungen der Alkalisalze zeigen keine Spur von hydrolytischer Spaltung, sie sind vollkommen neutral und wir müssen daraus schließen, daß wir es mit Salzen verhältnismäßig starker Säuren zu tun haben, von Säuren, welche die Essigsäure jedenfalls, wie die Erfahrungen bei den Oxalestersalzen zeigen, an Säurestärke beträchtlich übertreffen.

Wie sind nun diese Säuren aufzufassen? Ihre gemeinsame Formel ist $(NC)_2C=CROH$.[1])

Das wäre die Formel eines Enols; wir haben zunächst

[1]) Wahrscheinlich haben Diels, Gärtner und Kaak die freie Säure schon in kleinen Mengen in der Hand gehabt, in dem stark sauren Sirup bei der Umsetzung ihres Äthoxymethylen-malonitrils mit Wasser, aus dem sie ihre Oxymethylen-malonnitrilkrystalle (Polymere?) isolierten (vgl. B. 55, 3442 (1922).

Digitized by Google

festzustellen, ob die charakteristischen Enolfärbungen mit Eisenchlorid bei ihnen zu beobachten sind. Das ist in der Tat der Fall. Die aus den Estern der Oxalsäure und der Ameisensäure erhaltenen Salze geben nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure zu ihrer wäßrigen Lösung mit Eisenchlorid blutrote, in starker Verdünnung gelbe, das aus Cyanäthylformiat erhaltene himbeerrote Färbungen. Wir haben es also hier mit Enolen zu tun, welche erheblich stärkere Säuren als die Fettsäuren sind.

Vergleichende Untersuchungen über den acidifizierenden Einfluß von zweiwertigen Gruppen verschiedener Art, durch welche man den doppelt gebundenen Sauerstoff in den Carbonsäuren zu Oxymethylensäure ersetzt denken kann, hier vor allem über die Wirkung der Dicyanmethylengruppe, sind gewiß von Interesse. Dazu bedarf es natürlich umfangreicher präparativer Arbeiten und elektrochemischer Messungen über die elektrolytische Dissoziation der zu vergleichenden Säuren. Solche sind bereits eingeleitet worden.

Eingehende Untersuchungen haben wir dem Kondensationsprodukt der Oxalsäureester mit einem Mol Malonitril gewidmet, um uns über das chemische Verhalten der ihm zugrunde liegenden Säure und ihrer Abkömmlinge näher zu unterrichten.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche dienten die reaktionsfähigen Silbersalze vom Methyl- und vom Äthylester der β,β-Dicyan-α-oxy-acrylsäure (VII), der als Ketoform die Dicyan-brenztraubensäure (XIII) zugehört. Denken wir uns diese Ester verseift, erhalten wir eine organische Säure mit zwei sauren Gruppen verschiedener Art, welche sehr verschiedene Derivate voraussehen läßt. Um ein Bild von dieser Mannigfaltigkeit zu erhalten, haben wir ihre Ester, die Estersäuren und die Amide dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht.

Die Umsetzung der Silbersalze des Methyl- und des Äthylesters der Dicyan-oxy-acrylsäure mit Methyl- und Äthyljodid lieferte uns die vier möglichen Ester XIV, XV, XVI, XVII.

Digitized by Google

$(CN_2):CHCO.COOR$, XIII

$(CN)_2:C:C(OC_2H_5).COOC_2H_5$, XV

$(CN)_2:C:C(OC_2H_5).COOCH_3$. XVII

$(CN)_2:C:C(OCH_3).COOCH_3$, XIV

$(CN)_2:C:C(OCH_3).COOC_2H_5$. XVI

Alle vier sind einander sehr ähnlich, schwerer als Wasser und von typischem Estergeruch. Leider ist es nicht möglich, sie zu destillieren, sie verfärben sich schon bei 150° und zersetzen sich unter Schwarzfärbung bei Temperaturen von 220—230°. Zurück bleibt eine glänzend schwarze, feste Masse von muschligem Bruche.

Beim Abkühlen auf Temperaturen unter 0° werden die Ester fest, XVII mußte mit fester Kohlensäure abgekühlt werden, um zu erstarren; Krystallnadeln wurden nur bei XV beobachtet.

Alle vier Substanzen mischen sich mit Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol in allen Verhältnissen, mit Benzin und mit Wasser nicht. Die reinen Flüssigkeiten und ihre Lösungen sind mehr oder minder intensiv rot gefärbt. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die Färbung von einer sehr geringen, die Analysenwerte nicht beeinflussenden Verunreinigung herrührt. Unsere Ester sind noch von einer anderen Seite her zugänglich, welche die Verwendung der Silbersalze zu umgehen gestattet. Man kann sie auch durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf vollkommen gereinigte weiße Kaliumsalze erhalten. Ein dahin gehender Versuch lieferte völlig ungefärbte Ester.

Die Verbindungen sind gegen Feuchtigkeit empfindlich und verseifen sich allmählich. Läßt man die Ester XV und XVII in Schalen in feuchter Luft stehen, so bilden sich nach und nach hellgelbe Krystalle. Durch Waschen mit reinem Äther lassen sich diese säubern und aus Alkohol umkrystallisieren. Die Verseifungsprodukte der beiden Ester scheinen identisch zu sein, denn sie zeigen nach den Analysen des Herrn P. Michaelis den gleichen, auf die freie *Dicyan-äthoxy-acrylsäure* (XVIII) hindeutenden Stickstoffgehalt von 17,0 und 16,91 Proc.

XVIII $(CN)_2:C{=}C(OC_2H_5).COOH$, XIX $(CN)_2:C{=}C(OH).COOR$.

Die Säure hat keinen ausgeprägten Schmelzpunkt und zersetzt sich beim Erhitzen. Sie ist unlöslich in Äther und Chloroform, dagegen leicht löslich und zwar mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol. Die wäßrigen Lösungen sind kräftig sauer und gestatten die Titration mit Natronlauge und

Digitized by Google

Methylorange als Indicator. Eisenchlorid färbt die Lösungen augenblicklich dunkelrot, Silbernitrat liefert einen gelbbraunen flockigen Niederschlag.

Die Ester XIV u. XVI ergeben nach Herrn Michaelis das gleiche Verseifungsprodukt mit 18,56 Proc. Stickstoff, welches er als die *Dicyan-methoxy-acrylsäure* anspricht. Ihre Reaktionen entsprechen denen der Äthoxysäure, sie sind wie diese wenig charakteristisch; das Silbersalz ist hellrötlichbraun.

Es ist nicht ausgeschlossen, das kleine Verunreinigungen, welche bei der Beschaffenheit der Ester nicht ausgeschaltet werden können, Unsicherheiten bedingen. Aber so viel steht fest, daß die eben beschriebenen Esterverseifungsprodukte einen ganz anderen Charakter tragen als die Verbindungen, welche man direkt aus dem Silbersalz in absolutem Äther oder Chloroform durch Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff erhält. Das wasserfreie, gut zerriebene Silbersalz geht bei oftmaligem Schütteln allmählich vollständig in Sulfid über, während die entstandene Säure sich in dem Lösungsmittel löst.

Nach Verdunsten des letzteren an trockner Luft hinterbleibt ein fester gelblicher Stoff, der durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder noch besser aus warmem, nicht siedendem Benzol gereinigt werden kann. Die in weißen glänzenden Blättchen krystallisierende Substanz schmilzt bei 80° zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche etwas oberhalb 110° wieder fest wird, um sich bei höheren Temperaturen unter Bräunung und Gasentwicklung zu zersetzen. In den weißen Blättchen hat man die freien Enolester vor sich.

Die Verbindungen sind in Wasser, Äther, Aceton und Chloroform leicht, in warmem Benzol etwas schwerer löslich, unlöslich sind sie in Benzin und Petroläther. Mit Alkoholen reagieren sie, so daß bei ihrer Darstellung und Reinigung diese Lösungsmittel ferngehalten werden müssen.

Die wäßrigen Lösungen reagieren stark sauer und geben mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, dessen Schmelzpunkt (176° bei $R = C_2H_5$) zeigt, daß das Silbersalz, aus dem die Säure erhalten wurde, wiedergebildet worden ist. Die Beziehungen zwischen der Säure und ihrem Silbersalz sind also vollständig klar. In ätherischer Lösung lagert

Digitized by Google

die Säure Ammoniak und organische Basen unter Bildung von Ammoniumsalzen an. Auch Phenylhydrazin wird einfach angelagert. Die Verbindung krystallisiert in feinen, weißen Nadeln; mit Wasser geht sie in Lösung, sie kann also kein Phenylhydrazon sein. Die Umsetzung mit Alkoholen beruht darauf, daß die Hydroxylgruppe des Enols leichter verestert wird als die der Carboxylgruppe, infolgedessen sind die Alkoxy-acrylsäuren (XVIII) unserer Reihe gegen Verseifung beständiger als die Oxy-acrylsäure-ester (XIX). In Gegenwart von Wasser und Alkohol kann bei längerem Stehen der Typ XIX in XVIII übergehen.

An sich sind aber die beiden Isomeren darstellbar. Die größere Festigkeit der mittelständigen Äthoxygruppe zeigt sich nicht nur bei der Einwirkung von Wasser auf die Doppelester, sondern auch bei der von wasserfreiem Ammoniak, welches zuerst unter Bildung eines Säureamides in die Carboxylgruppe eingreift.

Beim vorsichtigen tropfenweisen Zugeben von 5-proc. alkoholischen Ammoniak zu einer ätherischen Lösung des Diäthylesters (XV) erwärmt sich das Reaktionsgemisch schwach und vertieft seine Färbung. Beim Stehen unter gutem Verschluß krystallisieren kleine gelbgrüne, oft zu Drusen verbundene Blättchen. Auch aus der Mutterlauge kann man durch Verdunsten des Äthers weitere Mengen der Substanz, allerdings nur verunreinigt, gewinnen. Der Stoff läßt sich aus Äther und Chloroform, am besten aber aus Wasser, umkrystallisieren. Er kommt aus ihm in Form von grünlichgelben, seidenartig glänzenden Nädelchen ohne Krystallwasser heraus. Die so erhaltene Verbindung ist das Amid XX. Ein analoges läßt sich aus dem Dimethylsster darstellen,

XX $(CN)_2:C:C(OC_2H_5).CONH_2$ XXI $(CN)_2:C:C(ONH_4).CONH_2$

allerdings etwas schwieriger. Die Schmelzpunkte der beiden liegen einander sehr nahe, der des Äthoxy-amides bei 141°, der des Methoxy-amides bei 140°. Die Verbindungen scheinen beim Schmelzen eine Zersetzung zu erleiden.

Digitized by Google

Konzentriertes wäßriges Ammoniak greift auch die Alkoxygruppe der Amide an und liefert das Ammoniumsalz eines Amides von der Zusammensetzung XXI. Es bildet sich, wenn man die ätherische Lösung der Amide mit konzentriertem wäßrig-alkoholischem Ammoniak schüttelt. Unter Auftreten einer tiefroten Farbe fällt ein dicker, an den Wandungen des Reaktionsgefäßes festhaftender Niederschlag aus, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt.

Die wäßrige Lösung gibt mit Bleiacetat einen leuchtend roten Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit in Flocken absetzt, und mit Silbernitrat ein ziegelrotes Silbersalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und quantitativ ausfällt.

Die eingehenden an den Abkömmlingen der Dicyanhydroxy-acrylsäure durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, wie sehr das Enolhydroxyl das Carboxylhydroxyl in unseren Verbindungen an Reaktionsfähigkeit und Stärke seiner Säureeigenschaften übertrifft.

Experimentelles und Analytisches.

Enolsalze der Dicyan-oxy-acrylsäureester (VII).

1. *Kaliumsalz des Äthylesters.*

6,6 g Malonitril und 15 g Oxalsäurediäthylester werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Kalium in 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. — Sowohl das Malonitril wie auch der Oxalsäurediäthylester müssen sorgfältig vor dem Versuch destilliert werden. — Die klare Lösung trübt sich sehr bald und ist nach einer Viertelstunde zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden nach einer Stunde abgenutscht und zweimal mit 96-proc. Alkohol aufgeschlämmt. 15,5 g des schwach gelb gefärbten Rohproduktes werden erhalten. Ausbeute = 76 Proc.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus warmem 96-proc. Alkohol und durch Kochen mit Tierkohle erhält man die analysenreine Verbindung in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 205°.

Digitized by Google

0,4041 g Subst.: 34,94 ccm 0,1134 n-HCl Kjeldahl; 0,4500 g Subst. = 0,1923 g K_2SO_4.

$C_7H_5O_3N_2K$	Ber.	N 13,72		K 19,15	
	Gef.	„ 13,74		„ 19,18.	

2. *Kaliumsalz des Methylesters.*

Die Kondensation von Oxalsäure-dimethylester mit Malonitril durch Kaliummethylat in Methanol verläuft ganz analog der Kondensation des Äthylesters. Auch hier sind die Ausgangsmaterialien gut zu reinigen. Aus 6,6 g Malonitril werden 15 g eines schwach gelben Rohproduktes erhalten. Ausbeute = 89 Proc.

Durch Umkrystallisieren aus 96-proc. warmem Methanol unter Zusatz von Tierkohle wird das Rohprodukt gereinigt.

0,3828 g Subst.: Kjeldahl. 41 ccm n/10-HCl; 0,1916 g Subst.: 0,0884 g K_2SO_4.

$C_6H_3O_3N_2K$	Ber.	N 14,74		K 20,56	
	Gef.	„ 15,01		„ 20,77.	

3. *Natriumsalz des Äthylesters.*

0,2482 g Subst.: 0,3450 g CO_2, 0,0962 g H_2O. — 0,3796 g Subst.: 35,8, 0,9372 ccm $^n/_{10}$-HCl. — 0,2673 g Subst.: 0,0825 g Na_2SO_4.

$C_7H_5O_3N_2Na + 2H_2O$	Ber.	C 37,5	H 4,04	N 12,5	Na 10,26		
	Gef.	„ 37,92	„ 4,33	„ 12,38	„ 10,83.		

0,9962 g Subst. verlieren 0,1588 g H_2O = 15,94.

Ber. 16,06.

0,2057 g Subst.: 0,0778 g Na_2SO_4.

$C_7H_5O_3N_2Na$	Ber. Na 12,22	Gef. 12,23.	

4. *Diäthylaminsalz des Äthylesters.*

20,105 mg Subst.: 40,585 mg CO_2, 12,305 mg H_3O. — 2,405 mg Subst.: 0,402 mg N.

$C_{11}H_{17}O_3N_3$	Ber.	C 55,2	H 7,11	N 17,57
	Gef.	„ 54,94	„ 6,83	„ 18,05.

5. *Silbersalz des Äthylesters.*

0,1813 g Subst.: 16,1 ccm N (18°, 763 mm). — 0,4040 g Subst.: 0,2115 g AgCl.

$C_7H_5O_3N_2Ag$	Ber.	N 10,26	Ag 39,53	
	Gef.	„ 10,43	„ 39,40.	

6. *Silbersalz des Methylesters.*

0,3029 g Subst.: 0,1670 g AgCl.

$C_6H_3O_3N_2Ag$	Ber. Ag 41,67	Gef. Ag 41,49.

Digitized by Google

7. Dikaliumsalz des *aci*-Oxalyl-dimalonitrils (VIII).

0,1581 g Subst.: 0,1039 g K_2SO_4. — 0,0372 g Subst.: 6,54 ccm $^n/_{10}$-HCl. Kjeldahl.

$C_8O_2N_4K_2$	Ber.	K 29,81	N 25,80
	Gef.	„ 29,41	„ 24,63.

8. Kaliumsalz des Oxymethylen-malonitrils (IX).

6,6 g Malonitril und 15 g Ameisensäureäthylester, in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 8 g Kalium in 100 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich schwach. Schon nach ganz kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Nach einer halben Stunde wird der Niederschlag abgenutscht und zweimal mit kaltem 90-proc. Alkohol aufgeschlämmt. 10,7 g des fast analysenreinen Rohproduktes werden erhalten. Ausbeute = 81 Proc.

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol schwerer. Aus 90-proc. Alkohol kann sie leicht umkrystallisiert werden. Schmelzp. 268°.

0,1172 g Subst.: 0,0769 g K_2SO_4. — 0,2612 g Subst.: 39,83 ccm $^n/_{10}$-HCl. Kjeldahl.

C_4HON_2K	Ber.	N 21,20	K 29,59
	Gef.	„ 21,37	„ 29,49.

Das *Silbersalz* ist in sehr viel heißem Wasser und Ammoniak löslich. Nach längerem Kochen scheidet sich aus dieser Lösung metallisches Silber aus.

Beim Erwärmen des Alkalisalzes mit Alkali wird nach ganz kurzer Zeit Ammoniak frei.

9. Kondensation von Malonitril mit Cyanameisensäure-äthylester (X).

6,6 g Malonitril und 20 g Cyanameisensäureester, in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden unter Kühlung langsam mit einer Lösung von 7,8 g Kalium in 100 ccm Alkohol versetzt. Sofort scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Nach einer Stunde etwa wird der Niederschlag abfiltriert, wiederholt mit 96-proc. Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet. 10,5 g eines weißen Rohproduktes werden erhalten. In Wasser

Digitized by Google

ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol. Aus 90-proc. Alkohol läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren. Sowohl bei der Kondensation als auch beim Umkrystallisieren tritt starker Blausäuregeruch auf.

0,2000 g Subst.: 0,2980 g CO_2. — 0,2117 g Subst.: 29,20 ccm N (15,5°, 756 mm). — 0,3280 g Subst.: 36,36 ccm $^n/_{10}$-HCl. Kjeldahl. — 0,1637 g Subst.: 0,0808 g K_2SO_4. — 0,3410 g Subst.: 0,1677 g K_2SO_4.

$C_6H_5O_2N_2K$	Ber.	C 40,86	N 15,90	K 22,19
	Gef.	„ 40,64	„ 16,27, 15,53	„ 22,15, 22,06.

Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes wird durch Silbernitrat ein weißes Silbersalz gefällt. Das Silbersalz löst sich leicht in Ammoniak.

Darstellung der Doppelester.

Zur Darstellung der Doppelester werden die bei 110° scharf getrockneten Silbersalze gut zerrieben, in absolutem Äther eingetragen und mit einem Überschuß von Äthyljodid mehrere Tage auf dem Wasserbade zu schwachem Sieden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Silberjodids wird das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum abgedampft. Zur restlosen Vertreibung des Alkyljodids und des Äthers wird der Rückstand kurze Zeit im Trockenschrank auf 90° erwärmt, filtriert und bis zur Gewichtskonstanz über konz. Schwefelsäure getrocknet.

1. Dicyanmethoxy-acrylsäure-methylester (XIV).

0,2040 g Subst.: 0,3773 g CO_2, 0,0693 g H_2O. — 0,1835 g Subst.: 26,7 ccm N (22°, 756 mm).

$C_7H_6O_3N_2$	Ber.	C 50,58	H 3,64	N 16,87
	Gef.	„ 50,44	„ 3,80	„ 16,75.

2. Dicyanäthoxy-acrylsäure-äthylester (XV).

0,1940 g Subst.: 0,3941 g CO_2, 0,0915 g H_2O. — 0,2531 g Subst.: 32 ccm N (20°, 759 mm). — 0,1606 g Subst.: 19,9 ccm N (20°, 751 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 55,64	H 5,19	N 14,43
	Gef.	„ 55,4	„ 5,28	„ 14,71, 14,26.

3. Dicyanmethoxy-acrylsäure-äthylester (XVI).

0,1932 g Subst.: 0,3775 g CO_2, 0,0765 g H_2O. — 0,2051 g Subst.: 26,95 ccm N (15°, 761 mm).

Digitized by Google

$C_8H_8O_3N_2$ Ber. C 53,31 H 4,48 N 15,56
Gef. „ 53,29 „ 4,43 „ 15,59.

4. Dicyanäthoxy-acrylsäure-methylester (XVII).

0,1813 g Subst.: 24,3 ccm N (21°, 755 mm).
$C_8H_8O_3N_2$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,46.

Die Dicyanalkoxy-acrylsäuren.

1. Dicyanmethoxy-acrylsäure.

0,0824 g Subst.: 13,2 ccm N (20°, 756 mm).
$C_6H_4O_3N_2$ Ber. N 18,43 Gef. N 18,56.

2. Dicyanäthoxy-acrylsäure (XVIII).

0,1025 g Subst.: 14,95 ccm N (18°, 755 mm). — 0,1532 g Subst.: 22,45 ccm N (22°, 758 mm).

$C_7H_6O_3N_2$ Ber. N 16,87 Gef. N 17,00, 16,91.

Die Dicyanoxy-acrylsäureester.

1. Dicyanoxy-acrylsäure-äthylester und seine Salze (XIX).

Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe und beträgt durchschnittlich 55 Proc. der angewandten Menge Silbersalz.

0,1874 g Subst.: 0,0586 g H_2O, 0,3480 g CO_2. — 0,2031 g Subst.: 29,6 ccm N (21°, 759 mm).

$C_7H_6O_3N_2$ Ber. C 50,58 H 3,64 N 16,87
Gef. „ 50,65 „ 3,50 „ 16,90.

Phenylhydraxinsalz. Schmelzpunkt bei 100° unter Rotfärbung.

0,1310 g Subst.: 23,4 ccm N (21°, 762 mm).
$C_{13}H_{14}O_3N_4$ Ber. N 20,44 Gef. N 20,79.

Ammoniumsalz. Schmelzp. 176°.

0,1145 g Subst.: 22,7 ccm N (22°, 764 mm).
$C_7H_9O_3N_3$ Ber. N 22,95 Gef. N 23,06.

2. Dicyanoxy-acrylsäure-methylester.

Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 80—90 Proc. der Theorie. Schmelzpunkt des Phenylhydrazinsalzes 104°. Das Ammoniumsalz schmilzt bei 209°.

Analyse des freien Esters:

0,1902 g Subst.: 0,0442 g H_2O, 0,3307 g CO_2. — 0,1330 g Subst.: 21,1 ccm N (17°, 744 mm).

Digitized by Google

$C_6H_4O_3N_2$	Ber.	C 47,35	H 2,65	N 18,43
	Gef.	„ 47,42	„ 2,60	„ 18,28.

Die Amide der Dicyanalkoxy-acrylsäuren (XXI).

1. Amid der Dicyanäthoxy-acrylsäure.

Es wird in einer Ausbeute von 80 Proc. erhalten, wenn die Reagenzien wasserfrei sind.

0,1746 g Subst.: 0,3255 g CO_2, 0,0669 g H_2O. — 0,1236 g Subst.: 27,3 ccm N (23°, 762 mm).

$C_7H_7O_3N_3$	Ber.	C 50,88	H 4,27	N 25,46
	Gef.	„ 50,84	„ 4,29	„ 25,54.

2. Amid der Dicyanmethoxy-acrylsäure.

Befriedigende Ausbeuten sind nur dann zu erwarten, wenn Wasser dem Reaktionsbereich ferngehalten wird. Aus dem empfindlichen Dicyanmethoxy-acrylsäuremethylester ist der Körper überhaupt recht schwer darzustellen.

0,1660 g Subst.: 0,2904 g CO_2, 0,0482 g H_2O. — 0,0917 g Subst.: 22,3 ccm N (22°, 754 mm).

$C_6H_5O_2N_3$	Ber.	C 47,66	H 3,34	N 27,82
	Gef.	„ 47,71	„ 3,25	„ 27,92.

3. Ammoniumsalz des Dicyanhydroxy-acrylsäure-amids (XXII).

Beim Erhitzen auf 200° nimmt das Salz allmählich eine dunklere Färbung an und zersetzt sich vor dem Schmelzen. Es ist in Wasser und Alkohol — je nach der Konzentration — mit gelber bis roter Farbe löslich, in Äther und Chloroform hingegen nicht.

0,0851 g Subst.: 27,0 ccm N (21°, 753 mm).

$C_5H_6O_2N_4$ Ber. N 36,37 Gef. N 36,50.

Digitized by Google

Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Größe von Oberflächen;

von *Otto Hahn.*

(Experimenteller Teil in Gemeinschaft mit F. Bobek.)

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 2. März 1928).

1. Die Emanierungsmethode zur Prüfung von Oberflächenausbildung und Oberflächenänderung.

In früheren Mitteilungen wurde über das Emaniervermögen feinverteilter Niederschläge als Mittel zur Prüfung ihrer Oberflächenausbildung und Oberflächenänderung berichtet[1]). Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß man den zu untersuchenden Niederschlägen vor ihrer Ausfällung eine kleine Menge einer eine radioaktive Emanation abgebenden Substanz beimischt, die gemeinsame Fällung durchführt und dann den Betrag der freiwillig nach außen diffundierenden Emanation experimentell ermittelt. Der Procentsatz der bei gewöhnlicher Temperatur nach außen gelangenden Emanation im Vergleich zu der insgesamt gebildeten — das Emaniervermögen — bietet ein Maß für die Oberflächenausbildung. Änderungen des Emaniervermögens lassen einen Schluß auf Änderungen der Oberfläche zu, wenn dafür Sorge getragen wird, daß eine Adsorption der Emanation nicht statthat. An einer Reihe oberflächenreicher Oxydhydrogele wurde die Methode geprüft. In Gemeinschaft mit J. Heidenhain[2]) wurden die bisherigen Erfahrungen dazu benutzt, feste Radiumpräparate herzustellen, die ihre Emanation bis fast zu 100 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur entweichen lassen, ein Verfahren,

[1]) O. Hahn u. O. Müller, Z. El. Ch. 27, 189 (1923). O. Hahn, A. 440, 121 (1925).

[2]) O. Hahn u. J. Heidenhain, B. 59, 284 (1926).

Digitized by Google

das zur bequemen Gewinnung von Radiumemanationspräparaten Verwendung findet.

In einer neueren Untersuchung mit M. Biltz[1]) wurden die Vorgänge beim Trocknen und Wiederwässern oberflächenreicher Gele einem eingehenden Studium unterzogen und aus den Änderungen des Emaniervermögens Schlüsse auf die verschiedenen Oberflächenvorgänge beim extremen Trocknen abgeleitet.

Die Methode sagt für sich allein aber noch nichts aus über die *wahre* Oberflächengröße der untersuchten Stoffe, sie sagt auch nichts über die *wahren* Oberflächenänderungen bei geändertem Emaniervermögen. Um eine Kenntnis hierüber zu gewinnen, müßte man eine Art Eichkurve haben, in der das Emaniervermögen eines Stoffes als Funktion seiner wahren Oberfläche dargestellt ist. Aus der Änderung des Emaniervermögens könnte man dann an der Kurve direkt den Betrag der Oberflächenveränderung ablesen[2]).

Ein Weg zur experimentellen Ermittelung einer derartigen Eichkurve ergibt sich durch eine Kombination der Panethschen Bestimmung der Oberflächen krystallisierter Pulver[3]) mit der oben skizzierten Emaniermethode.

2. Die Panethsche Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche krystallisierter Stoffe.

Schüttelt man ein festes Salz mit einer gesättigten Lösung seiner Ionen, so findet ein kinetischer Austausch der Ionen zwischen Oberfläche und Lösung statt. Diese „Austauschadsorption" läßt sich experimentell verfolgen, wenn man der Lösung ein radioaktives Isotop des betreffenden Ions zufügt, während das feste Salz inaktiv ist. Ist der kinetische Austausch vollzogen, dann sind radioaktive Ionen aus der Lösung in die Oberfläche gewandert,

---

[1]) O. Hahn u. M. Biltz, Ph. Ch. 126, 323 (1927).

[2]) O. Hahn, Naturwissensch. 12, 1143, 1924.

[3]) F. Paneth, Z. El. Ch. 28, 113, 1922. F. Paneth u. W. Vorwerk, Ph. Ch. 101, 445, 1922.

Digitized by Google

und es verhält sich die Zahl der radioaktiven Ionen an der Oberfläche zu der in der Lösung wie die Gesamtzahl der Ionen an der Oberfläche zu der in der Lösung. Die relative Zahl der radioaktiven Ionen in den beiden Phasen läßt sich radiochemisch bestimmen, die Gesamtmenge der Ionen in der Lösung analytisch chemisch. Aus der Gleichung

$$\frac{\text{Isotop (Oberfläche)}}{\text{Isotop (Lösung)}} = \frac{\text{Ionen (Oberfläche)}}{\text{Ionen (Lösung)}}$$

kann man also die Zahl der Ionen an der Oberfläche bestimmen. Die Zahl der an der Oberfläche von 1 g Adsorbens sitzenden Ionen wird von Paneth spezifische Oberfläche genannt. Für den Vergleich der Oberfläche verschiedener Präparate derselben chemischen Verbindung ist diese Definition der spezifischen Oberfläche ohne weiteres verwendbar. Für chemisch verschiedene Substanzen ist es zweckmäßiger, die spezifische Oberfläche auszudrücken nicht in Gramm Ion an der Oberfläche von 1 g Substanz, sondern in Gramm *Substanz* (Kation + Anion) an der Oberfläche von 1 g Substanz. Dieser Wert gibt dann, unabhängig von der chemischen Verbindung, direkt den Bruchteil der Moleküle an der Oberfläche von 1 Gramm an. Die weiter unten folgenden Angaben sind nach dieser letzten Definition der spezifischen Oberfläche ermittelt. Aus der spezifischen Oberfläche läßt sich dann die absolute Oberfläche ausrechnen.

3. Die Kombination der beiden Methoden.

Diese hier skizzierte Panethsche Methode zur Bestimmung der Oberfläche krystallisierter Substanzen ist direkt nur für Verbindungen solcher Elemente anwendbar, von denen es radioaktive Isotope gibt. Die Auswahl ist daher beschränkt. Der Kreis dieser Substanzen erfährt eine weitere Einschränkung dadurch, daß die Zahl der Ionen in der Lösung ein gewisses Minimum nicht unterschreiten darf, weil sonst fast aller Indikator an der Oberfläche festgehalten wird und die Bestimmungen unsicher werden. Der Kunstgriff Paneths, bei sehr schwer löslichen Substanzen, wie etwa Bleichromat, der Lösung ein leicht lösliches Bleisalz hinzuzufügen, versagt in den uns beson-

Digitized by Google

ders interessierenden Fällen sehr oberflächenreicher Stoffe wie den als Gele gefällten Hydroxyden der Schwermetalle, der Erden oder des Thors. Solche Niederschläge werden durch Zugabe löslicher Salze mit gleichem Kation beim Schütteln leicht peptisiert, eine fehlerfreie direkte Oberflächenbestimmung ist daher nicht durchführbar.

Als geeignete Substanzen sowohl zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche als auch zur Prüfung des Emaniervermögens bieten sich feinkrystalline Niederschläge von Thorsalzen dar, und die im folgenden beschriebenen Versuche wurden daher mit *Thoroxalat* und *Thorsubphosphat* durchgeführt. Das Thoroxalat läßt sich je nach den Fällungsbedingungen grob oder fein krystallinisch, also von verschiedener Oberflächengröße gewinnen; das Thorsubphosphat ist das schwerstlösliche Thorsalz, das beschrieben ist; es fällt sicher in äußerst feiner Verteilung aus, also mit einer Oberfläche, die wesentlich größer ist als die der Thoroxalate.

Die Vorteile der Verwendung von Thorsalzen sind folgende. Als Emanation abgebende Substanz dient das *Radiothor*, das ein Isotop des Thoriums ist. Fällt man also ein Thorsalz, das zum Zwecke bequemer radiochemischer Bestimmung mit einem Überschuß von Radiothor versetzt ist, unter beliebigen Bedingungen aus, so hat man unter allen Umständen eine homogene Mischung der die Emanation bildenden Substanz mit dem Träger[1]). Irgendwelche Verdrängungserscheinungen, etwa bei der Krystallisation des Niederschlags, können nicht vorkommen. Das Emaniervermögen gibt also sicher ein einwandfreies Bild über die relative Oberflächenausbildung der Trägersubstanz und ihre Veränderung.

---

[1]) In Wirklichkeit bildet sich die Emanation nicht direkt aus dem Radiothor, sondern aus dessen Zerfallsprodukt Thorium X. Da dieses mit einer Halbwertszeit von 3,64 Tagen aus dem Radiothor entsteht, ist es nach einigen Wochen mit dem Radiothor im Gleichgewicht also ebenfalls in homogener Mischung mit der Trägersubstanz. Bei den zu beschreibenden Austauschversuchen muß allerdings auf die von dem Radiothor abweichenden Eigenschaften des Thorium X Rücksicht genommen werden.

Digitized by Google

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der Panethschen Methode bietet sich ein anderes Thorisotop als Indikator dar, nämlich das durch seine bequeme Halbwertszeit von 24 Tagen und seine durchdringende β-Strahlung ausgezeichnete *Uran X.* Der Gang der Untersuchung ist dann folgender: 1. Bestimmung der Menge festen Thorsalzes in der zu den Versuchen verwendeten Suspension. 2. Bestimmung der Menge Thorionen in der Lösung. 3. Feststellung der Aktivität des zu dem Austausch verwendeten Indikators Uran X. 4. Feststellung der beim Schütteln des Thorsalzes mit der Indikatorlösung in die Oberfläche des festen Salzes eingetretenen Indikatormenge. 5. Feststellung des Emaniervermögens des geschüttelten Thorsalzes.

Zu 1. Die Menge des in der Suspension enthaltenen Thorsalzes wird durch Abfiltrieren einer aliquoten Menge der Suspension und Bestimmen des Niederschlags als Thoroxyd bestimmt.

Zu 2. Die Menge Thorion in Lösung wird auf radiochemischem Wege durch Bestimmung der Aktivität eines Teils der von der Suspension abfiltrierten Lösung ermittelt, nachdem das im Überschuß (gleichzeitig mit dem Thor) in Lösung gegangenem Thor X zerfallen ist. (Messung nach 1 Monat).

Zu 3. Die Bestimmung der Aktivität des verwendeten Urans X geschieht durch Eindampfen eines aliquoten Teils der Uran X-Ausgangslösung und Messung ihrer Aktivität.

Zu 4. Die Feststellung des bei dem endgültigen Austauschversuch in die Oberfläche gehenden Bruchteils von Uran X geschieht durch Messung des in der Lösung verbleibenden Bruchteils an Uran X im Vergleich zur Gesamtmenge Uran X, nachdem die Suspension 10 Minuten lang auf der Schüttelmaschine mit dem Uran X geschüttelt wurde. Die in Lösung gebliebene Uran X-Menge ist die Differenz zwischen der gefundenen Aktivität des Filtrats und der nach 2. ermittelten Thoraktivität.

Da wegen des beim Schütteln in Lösung gehenden Thor X die Messungen zweckmäßig erst nach dessen Zerfall vorgenommen werden, muß die gefundene Uran X-Aktivität auf die Zeit des Schüttelns umgerechnet werden.

Zu 5. Das Emaniervermögen wird je nach der Stärke des verwendeten Radiothors mit Hilfe der γ-Strahlen- oder β-Strahlenmethode ermittelt.

Einzelheiten über den ganzen Arbeitsgang finden sich in der Dissertation von A. Bobek (Berlin 1925). Die Me-

Digitized by Google

thodik der Bestimmung des Emaniervermögens ist auch in den eingangs zitierten Arbeiten von Hahn und Mitarbeitern genauer dargelegt, so daß hier von einer nochmaligen Beschreibung Abstand genommen werden kann.

4. Herstellung der Präparate.

a) Thoroxalate. Je 1,2 g mit Radiothor versetztes Thornitrat wurden in 100 ccm 0,5 n-Salzsäure gelöst; die eine Probe mit einer Lösung von 0,5 g Oxalsäure und 10 ccm Wasser in der Siedehitze gefällt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade stehen lassen, die andere Probe mit der gleichen Menge Oxalsäure in der Kälte ausgefällt. Die Niederschläge wurden durch häufiges Dekantieren gereinigt und dann auf je 80 ccm Suspension aufgefüllt und mit 0,5 ccm 37-proc. Salzsäure angesäuert.

b) Thorsubphosphat. 1,2 g radiothorhaltiges Thornitrat wurden wie oben gelöst, und in der Siedehitze eine wäßrige Lösung von 2 g Natriumsubphosphat ($NaHPO_3.2H_2O$) zugegeben. Der sehr feinverteilte Niederschlag wurde mit je 150 ccm 0,06 n Salzsäure ausgewaschen. Da er sich sehr schwer absetzte, wurde er die beiden letzten Male durch Zentrifugieren von der Waschflüssigkeit getrennt. Dann wird wieder auf 80 ccm aufgefüllt und mit 2 ccm 37-proc. Salzsäure angesäuert.

Bei der außerordentlich geringen Löslichkeit des Thorsubphosphats in der verdünnten Säurelösung konnte die direkte radiochemische Bestimmung des gelösten Anteils nicht durchgeführt werden. Es wurde der Suspension deshalb eine kleine Menge Radiothor-Thornitrat zugegeben, wodurch die Aktivitätsbestimmung der Lösung ermöglicht wurde[1]).

Das Filtrieren geschah durch Membranfilter. Das getrocknete Subphosphat wurde mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrat in der Hitze zersetzt und die salzsaure Lösung der Schmelze mit Oxalsäure gefällt, geglüht und als Thoroxyd gewogen[2]). Für die Zusammensetzung des nicht getrockneten zu den Schüttelversuchen verwendeten Subphosphats wurde die in der Literatur angegebene Formel $ThP_2O_6.11H_2O$ angenommen (das bei 110° gewichtskonstante Salz hatte einen geringeren Wassergehalt).

c) *Uran X-Indikatorlösung.* Durch zweimaliges Umkrystallisieren von 200—300 g Uranylnitrat wurde eine an Uran X angereicherte uranhaltige Mutterlauge gewonnen, aus der nach Zugabe von fünf Milligramm Eisen als Eisenchlorid mittels Ammoniak plus Ammon-

[1]) Paneth u. Vorwerk, a. a. O. S. 461.

[2]) Meyer u. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren 1912, S. 265.

Digitized by Google

karbonat das Uran X mit dem Eisen als Träger von Uran abgetrennt wurde.

Aus der gegen Kongopapier neutralen Uran X-haltigen Eisenlösung wurde das Uran X mittels Natriumthiosulfat mit geringen Mengen von Schwefel als Träger von der Hauptmenge des Eisens abgetrennt und von dem Schwefel durch Auflösen in verdünnter Salzsäure befreit. Man erhält eine Uran X-Lösung, die praktisch gewichtslos ist. Diese Uran X-Lösung wurde in normaler Salzsäure zur Verwendung gebracht, um sicher zu sein, daß es in wahrer Lösung und nicht als Kolloid an Staubteilchen suspendiert vorlag.

5. Ergebnisse der Schüttelversuche; spezifische Oberflächen der untersuchten Thorsalze.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Schüttelversuche tabellarisch wiedergegeben. Tabelle 1 stellt die Resultate mit den beiden Thoroxalaten, Tabelle 2, die mit dem Thorsubphosphat dar.

Die erste Kolumne bezeichnet das betreffende Salz, Kolumne 2 gibt das Gewicht des Salzes in mg pro 5 ccm Suspension; Kolumne 3 das Gewicht der Thorium-Ionen in je 5 ccm klarer Lösung; Kolumne 4 die nach dem Schütteln in der Lösung gebliebene Uran X-Menge in Proc. der verwendeten Menge; Kolumne 5 die an der Oberfläche von 1 g Adsorbens befindliche Menge von Thor-Ion; Kolumne 6, die an der gleichen Oberfläche befindliche Menge des entsprechenden Salzes, also die spezifische Oberfläche; Kolumne 7 das Emaniervermögen der Salze.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7
Präparat	mg Thoroxalat in 5 ccm Suspension	mg Thor-Ion in 5 ccm Lösung	Proc. UX in der Lösung	10^{-4} Thor-Ion a. d. Oberfl. / 1 g Thoroxalat	10^{-4} Thoroxalat a. d. Oberfl. / 1 g Thoroxalat	Emaniervermögen Proc.
A. Thoroxalat heiß gefällt, $2^1/_2$ Std. auf Wasserbad stehen lassen.	42	0,027	87,5	0,92	2,05	5,5
B. Thoroxalat kalt gefällt	50,4	0,038	55,3	6,1	13,6	20

Digitized by Google

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7
Präparat	mg Subphosphat in 5 ccm Suspension	mg Thor-Ion in 5 ccm Lösung	Proc. UX in der Lösung	10^{-2}Th-Ion a. d. Oberfl. / 1 g Subphosphat	10^{-2} Subphosphat (Oberfl.) / 1 g Subphosphat	Emaniervermögen Proc.
Subphosphat heiß gefällt	30,3	0,38	25,4	3,68	9,35	64

Die Werte der Kolumne 5 sind bestimmt aus der Beziehung UX (Oberfläche): UX (Lösung) = O (Thor-Ion an der Oberfl.): L (Thor-Ion in der Lösung) und Umrechnung auf 1 g Adsorbens also z. B. (Tabelle 1 A) $12{,}5 : 87{,}5 = 0 : 0{,}027 \cdot 0 = 3{,}86 \cdot 10^{-3}$ mg sitzen an der Oberfläche von 42 mg Thoroxalat. An 1 g sitzen also

$$\frac{3{,}86 \cdot 10^{-3}\,\text{g}}{42} = 0{,}92 \cdot 10^{-4}\,\text{g}$$

Das Emaniervermögen des kaltgefällten Oxalats und des Thorsubphosphats zeigt im Verlauf von 1—2 Monaten keine merkliche Abnahme. Dagegen scheint die Oberfläche des heiß gefällten Oxalats nach 2 Monaten etwas kleiner geworden zu sein, wie sich aus den etwas gesunkenen Emaniervermögen ergibt; doch können diese Zahlen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen. Überhaupt sind die in den drei Versuchsreihen wiedergegebenen Zahlenangaben noch mit gewissen Unsicherheiten behaftet, und es bedürfte noch einer größeren Reihe von Versuchen mit Salzen verschiedener Herstellungsart und Verarbeitung, um die hier erzielten Ergebnisse quantitativ sicherzustellen.

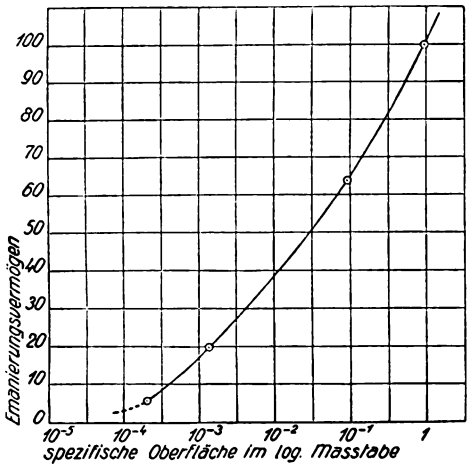
Als sicher erkennt man, daß die Salze um so höher emanieren, je größer ihre spezifische Oberfläche ist. Würde man ein Präparat darstellen können, das in so feiner Verteilung vorläge, daß es aus einem Netzwerk einfacher Moleküle aufgebaut wäre, also sozusagen nur aus Oberfläche bestände, dann würden dem Austritt der Emanation keinerlei Hindernisse entgegentreten, es würde — bei Ausschluß einer Adsorption — zu 100 Proc. emanieren. Man hat für diesen Fall in der Kurve, die das Emaniervermögen in Abhängigkeit von der Oberfläche darstellen soll, einen Endpunkt, dem

Digitized by Google

die Präparate mit der größten Oberfläche zustreben. In der Tabelle 3 sind der Übersicht halber noch einmal die für die untersuchten Salze gefundenen Oberflächen, und zwar als Procentgehalt der an der Oberfläche sitzenden Anzahl von Molekülen zur Anzahl pro Gramm zugleich mit dem idealen Grenzfall und ihrem Emanierungsvermögen angegeben:

Tabelle 3.

Substanz	Spez. Oberfläche Proc.	Emanierungsvermögen Proc.
Oxalat A	0,0205	5,5
„ B	0,136	20
Subphosphat	9,35	64
Grenzfall	100	100



Abhängigkeit des Emaniervermögens von der spez. Oberfläche.

Die Figur zeigt die erhaltenen Ergebnisse graphisch. Als Ordinaten sind die gefundenen Beträge für das Emanierungsvermögen, als Abszissen die Logarithmen der ermittelten Oberflächen aufgetragen. Man sieht aus der Kurve, daß sich die spezifischen Oberflächen von dem Punkt an, wo ein nennenswertes Emanierungsvermögen für die kurzlebige Thoremanation einsetzt bis zum Grenzfall der voll-

Digitized by Google

ständigen Emanationsabgabe um etwa 4 Zehnerpotenzen unterscheiden. Wie man aus den Zahlen der Tabelle 3 und der Figur erkennt, beobachtet man ein deutliches Emaniervermögen schon bei einer spezifischen Oberfläche von nur 0,02 Proc. Dies Ergebnis ist auf den ersten Blick auffällig. Die Thoremanation ist bei ihrer kurzen Halbwertszeit von nur 54 Sekunden wohl sicher nicht befähigt, aus dem Innern der Krystalle etwa durch Diffusion in merklicher Menge zu entweichen. Daß trotzdem ein so großer Teil nach außen gelangt, läßt den Schluß berechtigt erscheinen, daß die Kryställchen der Substanz weit davon, entfernt sind, sog. Idealkrystalle zu sein.[1]) Sie sind augenscheinlich von vielen äußerst feinen Kapillaren durchzogen, die zwar der Emanation den Austritt ins Freie erlauben, die aber so eng sind, daß sie bei einer Schütteldauer von 10 Minuten nicht befähigt sind, die Uran X-Adsorptionslösung in sich aufzunehmen. Die durch die Adsorption des Uran X ermittelte spezifische Oberfläche ist augenscheinlich ein Maß für die äußere Oberfläche der Kryställchen; die äußerst feinen Diskontinuitäten der Realkrystalle gegenüber den Idealkrystallen werden durch die Emanationsabgabe, nicht aber durch die Uran X-Aufnahme dargestellt. Erleichtert wird der Austritt der Emanation auch noch durch den Rückstoß, den das Emanationsatom bei seiner Entstehung aus dem α-strahlenden Thoriun X erfährt.

6. Bestimmung der absoluten Oberflächen.

Aus der spezifischen Oberfläche einer Substanz läßt sich nun die absolute Oberfläche pro Gramm Substanz leicht ermitteln.

Es sei M das Molekulargewicht, N die Loschmidtsche Zahl und s das spezifische Gewicht der betreffenden Substanz. Die Anzahl Moleküle pro ccm ist dann $\frac{N.s}{M}$. Der Rauminhalt eines Moleküls ist daher $\frac{M}{N.s}$, wenn man annimmt, daß die Moleküle kleine Würfel sind, die in dichtester Packung aneinandergereiht sind; die Kantenlänge eines

[1]) Siehe z. B. A. Smekal, Verh. d. d. Phys. Ges. (3), 6, 50—51; 52—53, 1925; 8, 13 bis 15, 1927.

Digitized by Google

solchen Moleküls ist $\sqrt[3]{\frac{M}{N.s}}$ cm und die Größe einer Würfelfläche $\sqrt[3]{\left(\frac{M}{N.s}\right)^2}$ qcm.

Wenn man nun weiß, wieviel Moleküle, also wieviel solcher Würfelflächen an der Oberfläche von 1 g Substanz sitzen, dann erhält man die Oberfläche pro Gramm in qcm. Die Anzahl der Würfelflächen pro Gramm ergibt sich aus der spezifischen Oberfläche p zu $p\,\frac{N}{M}$, also ist die absolute Oberfläche pro Gramm $p\,.\,\frac{N}{M}\cdot\sqrt[3]{\frac{M^2}{N^2 s^2}} = p\sqrt[3]{\frac{N}{M s^2}}$ qcm. Nehmen wir als Beispiel das Thorsubphosphat. Sein Molekulargewicht ist 588, sein spezifisches Gewicht wird zu 2,5 angenommen, die spezifische Oberfläche (siehe Tabelle 3) ist 0,0935. Dann ist die Oberfläche

$$0{,}0935\sqrt[3]{\frac{6{,}06\,.\,10^{23}}{588\,.\,6{,}25}}\ \text{qcm} = 5{,}2\cdot 10^5\ \text{qcm} = 52\ \text{qm}.$$

Ganz analog ergibt sich für das Oxalat A 0,12 und für das feinere Oxalat B 0,78 qm.

Bei dieser Berechnung der absoluten Oberfläche mußte man natürlich gewisse vereinfachende Annahmen über die räumliche Anordnung und die Gestalt der Moleküle machen. Bei der Angabe der spezifischen Oberfläche fallen diese Annahmen fort und man kann aus der Figur verschiedene Verbindungen unmittelbar miteinander vergleichen; und lediglich aus dem leicht zu bestimmenden Emaniervermögen die spezifische Oberfläche und ihre Änderungen unter verschiedenen Bedingungen ablesen. So ergab sich das Emaniervermögen eines Thoroxydhydrogels[1]) im nicht gealterten Zustande zu rund 87 Proc. Der auf der Abszisse abgelesene Wert für die spezifische Oberfläche ist 0,446, also enorm groß. Nach dem Trocknen und Wiederwässern stieg der Wert für das Emanierungsvermögen nicht mehr auf den ursprünglichen Wert an; er betrug nur noch 73 Proc.; es war eine geringe irreversible Alterung eingetreten. Die spezifische Oberfläche für dies Emaniervermögen ist nur noch 0,177, die Oberfläche nur noch 40 Proc. der ursprünglichen.

Es wurde schon weiter oben darauf hingewiesen, daß

[1]) O. Hahn u. M. Biltz, a. a. O. S. 334.

Digitized by Google

das experimentelle Material für die hier besprochenen Folgerungen noch unvollkommen ist. Es müßten noch mehr Bestimmungen mit Thorsalzen möglichst verschiedener Oberflächenausbildung untersucht werden, um den Verlauf der Kurve ganz sicherzustellen. Man wird aber aus dem Dargelegten erkennen, daß hier in der Tat eine Methode vorliegt, um aus dem Emaniervermögen oberflächenreicher Stoffe direkte Aussagen über die wahre Oberfläche und ihre Änderungen zu machen. Einwandfrei gelten diese Aussagen vorerst nur für Salze des Thoriums, bei denen man sicher ist, daß das als Emanationsentwickler zugesetzte dem Thor isotope Radiothor (+ ThX) tatsächlich homogen mit der Trägersubstanz vermischt ist. Es scheint indes sehr wahrscheinlich, daß man bei anderen sehr oberflächenreichen Gelen, vor allem dem Eisenoxydhydrogel, aus dem Emaniervermögen dieselben Schlüsse ziehen kann. Sollte bei der irreversiblen Alterung durch Krystallisation das Radiothor aus den sich bildenden Metallhydroxydkryställchen herausgedrängt werden, dann würde man allerdings u. U. ein höheres Emaniervermögen finden, als der spezifischen Oberfläche der Kryställchen entspricht. In diesen Fällen erhält man bei einem Rückgange des Emaniervermögens Mindestwerte für den Rückgang der absoluten Oberfläche. Sie kann in Wirklichkeit noch kleiner geworden sein, als sich aus dem Emanierververmögen unter Benutzung der Kurve ablesen läßt.

Digitized by Google

Spektrochemische Untersuchungen an den Estern der selenigen Säure und der Selensäure.

von *W. Strecker* und *W. Daniel.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 13. März 1928.)

Bekanntlich leiten sich von der *schwefligen Säure* zwei isomere Ester ab, die bei 155,2° bzw. bei 207° sieden, die man als symmetrisch und asymmetrisch bezeichnet und denen man die Formeln I und II

$$\text{I } O{:}S{:}\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} \qquad \text{II } \begin{matrix}O\\O\end{matrix}{:}S{:}\begin{matrix}R\\OR\end{matrix} \qquad \text{III } O{:}Se{:}\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} \qquad \text{IV } \begin{matrix}O\\O\end{matrix}{:}Se{:}\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix}$$

zuschreibt. Daß in dem symmetrischen Äthylester zwei Oxäthylgruppen am Schwefel haften, während im asymmetrischen Ester das Schwefelatom eine Oxäthyl- und eine Äthylgruppe bindet, hat der eine von uns[1]) nachgewiesen, indem er Phenylmagnesiumbromid auf beide Ester einwirken ließ. Während der symmetrische, aus Thionylchlorid und Alkohol gewonnene Ester unter Austausch beider Oxäthylgruppen gegen Phenyl ein *Sulfoxyd* lieferte, entstand aus dem asymmetrischen, der über das Silbersulfit mit Jodäthyl dargestellt war, das *Phenyl-äthyl-sulfon*.

Bei der *selenigen Säure* kennt man nur eine Reihe von Estern, bei denen nicht feststeht, ob sie gemäß I oder II gebaut sind. Durch Einwirkung von Diazoäthan auf selenige Säure erhielten Palazzo und Maggiacomo[2]) den Äthylester vom Siedepunkt 180°—185°, dem nach seiner Bildungsweise sehr wahrscheinlich die symmetrische Konstitution zukommt. Die Möglichkeit, daß bei einer anderen Darstellungsweise ein Ester von asymmetrischer Konstitution entstehen kann, ist durch diese Beobachtung ebensowenig ausgeschlossen wie durch die Versuche von Michaelis und

[1]) B. 43, 1131 (1910).

[2]) Atti, R. Acad. Lincei (5) 17. I, 432—38; C. 08, I, 1919; hier ist der Ester irrtümlich als der asymmetrische bezeichnet.

Digitized by Google

Landmann[1]) die bei der Umsetzung von Selenylchlorid mit Alkoholat einerseits und von Silberselenit mit Halogenalkyl andererseits gleichsiedende Produkte erhielten. Denn bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kamen hier Arbeitsmethoden zur Verwendung, die das Eintreten von Umlagerungen durchaus möglich erscheinen lassen.

Wir haben deshalb bei unsern Versuchen die Reaktion zwischen Selenylchlorid und Alkoholaten unter den denkbar mildesten Bedingungen durchgeführt und ebenso wurde bei der Veresterung der selenigen Säure über das Silbersalz verfahren. Zur Prüfung der Konstitution der erhaltenen Produkte sollte dann ähnlich wie bei den Schwefelverbindungen das Verhalten gegen Grignards Reagens untersucht werden. Da aber die Reaktion hier in anderer Richtung verlief und die Ester sich unter Selenabscheidung zersetzten, so wurde durch die spektrochemische Untersuchung die Übereinstimmung aller optischen Konstanten festgestellt.

Für das Selenylchlorid kann nur die symmetrische Formel in Betracht kommen. Für die Ester, die durch Umsetzung von Selenylchlorid mit Natriumalkoholaten bei tiefer Temperatur entstehen, ergibt sich daher die entsprechende symmetrische Formel III. Werden nun durch Umsetzung von Silberselenit mit Halogenalkylen Verbindungen erhalten, die in ihrem ganzen optischen Verhalten mit den ersteren übereinstimmen, dann ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß auch diesen Estern die symmetrische Formel zukommt, und es ergibt sich daraus, daß die selenige Säure nur nach einer Formel zu reagieren vermag. Da bei den Schwefelverbindungen die Werte für die Molekularrefraktionen der isomeren Ester recht beträchtlich — um mehr als eine Einheit — differieren, so wäre auch bei den analogen Selenverbindungen eine ähnliche Differenz zu erwarten.

Von der *Selensäure* waren Ester in reinem Zustand noch nicht bekannt. J. Meyer und Moldenhauer[2]) haben ein Verfahren angegeben, nach dem man die Selensäure selbst leicht rein erhalten kann, ferner berichten J. Meyer

---

[1]) A. **241**, 150 (1887). [2]) Z. f. a. Ch. **116**, 193 (1921).

Digitized by Google

und W. Wagner[1]) über Versuche, bei denen Jodalkyl mit Silberselenat umgesetzt wurde, um Selensäureester zu erhalten, aber mit Rücksicht auf explosionsartige Zersetzungen, die bei der Destillation des Rohproduktes eintraten, „so daß der Destillierkolben auseinandergetrieben wird", haben sie von einer Reindarstellung abgesehen. Worauf das Auftreten explosionsartiger Zersetzungsreaktionen beruht, können wir nicht entscheiden, den Estern der Selensäure kommen jedenfalls explosive Eigenschaften nicht zu. Wenn man durch geeignete Versuchsbedingungen, die im experimentellen Teil sich finden, die Zersetzung der Ester, die unter Selenabscheidung erfolgt, vermeidet, so lassen sich diese Produkte so vollkommen reinigen, daß ihre optische Untersuchung keine Schwierigkeiten bietet.

Sie sind leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten, die im reinen Zustand völlig haltbar sind, wenn sie in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Die optische Untersuchung der Selensäureester ergab Werte für die Molekularrefraktionen, die höher sind als die Molekularrefraktionen der Selenigsäureester. Wenn für die Selensäureester die Formel IV angenommen wird, so wäre die Erhöhung der Molekularrefraktionswerte durch den Zugang des zweiten doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bedingt. Der Übergang von der niederen Wertigkeitsstufe zur höheren verursacht demnach beim Selen nicht den Effekt, der bei den Schwefelverbindungen zu beobachten ist, bei denen nach früheren Versuchen das Sulfoxyd und das Sulfon ebenso wie die symmetrischen Alkylsulfite und die Alkylsulfate die gleichen Refraktionswerte zeigen, weil die durch den Zugang des Sauerstoffatoms bedingte Erhöhung durch eine Depression ausgeglichen wird, die in der Erhöhung der Wertigkeit des Schwefelatoms ihre Ursache hat. Wenn die Differenzen zwischen den Molekularrefraktionswerten der Alkylselenite und -selenate auf den Zugang des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms zurückzuführen sind, so sollten sie sich auch zwischen den Mole-

[1]) B. 55, 1216 (1922).

Digitized by Google

kularrefraktionen der Alkylselenide und der Selenoxyde zeigen und ebenso müßten sich die Selenoxyde von den Selenonen um den gleichen Betrag in der Molekularrefraktion unterscheiden. Leider hat sich bei den Versuchen zur Oxydation des Dimethylselenids, das neu dargestellt und optisch untersucht wurde, gezeigt, daß die Anlagerung von Sauerstoff bei den Alkylseleniden nicht so leicht erfolgt wie bei den Seleniden. Die gesuchten Verbindungen konnten daher noch nicht in der erforderlichen Reinheit dargestellt werden, und wir müssen uns daher ihre Untersuchung für später verbehalten.

Beschreibung der Versuche.

A. Darstellung der Selenigsäureester über die Alkoholate.

1. *Dimethylselenit.*

15 g absoluter Methylalkohol wurden in Kältemischung zu 7,5 g fein verteiltem, in absolutem Äther suspendierten Natrium[1]) getropft, am Rückflußkühler mit Chlorcalciumrohr mehrere Stunden stehen gelassen. Die Heftigkeit der Reaktion des Alkoholates mit dem sodann in berechneter Menge zugesetzten, frisch destilliertem Selenylchlorid wurde ebenfalls durch Kältemischung gemildert. Nach Filtration der ätherischen Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat ergab sich nach mehrfacher Rektifikation im Vakuum der unter 15 mm Druck bei 69° siedende, wasserklare Ester. Im Fraktionierkolben hinterbleibt Selendioxyd.

0,3889 g Subst.: 0,1968 g Se.

$C_2H_6O_3Se$ Ber. Se 50,37 Gef. 50,60,

$M = 157{,}25$ $d_4^{20°}$ (Mittelwert) 1,783.

Nr.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
1.	18,3	1,7804	1,48078	1,48398	1,49187	1,49843
2.	20,1	1,7890	1,48078	1,48399	1,49169	1,49796.[2])

[1]) Houben-Weil, 1922 II, S. 578.

[2]) Bei der Untersuchung des Methylesters der selenigen Säure ließ sich nicht die gleiche Übereinstimmung zwischen den einzelnen Beobachtungen erzielen, wie bei den anderen Präparaten. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die Beständigkeit der Ester mit dem

Digitized by Google

Nr.	M_α	M_{He}	M_β	M_γ
1.	25,13	25,28	25,62	25,91
2.	25,00	25,14	25,49	25,76.

2. *Diäthylselenit.*[1])

Nach vergeblichen Versuchen, mit Hilfe der Pyridinmethode von Milobedzki und Sachnowsky[2]) bessere Ausbeuten als beim Methylester zu erzielen, ebenfalls wie oben angegeben dargestellt. Ein Ansatz von 5,5 g Natrium in 50 ccm absolutem Äther ergab mit 20 g Selenylchlorid eine Ausbeute von 57,6 Proc. an Ester vom Siedep. 82°—83° bei 14,5 mm Druck.

0,2760 g Subst.: 0,1171 g Se.

$C_4H_{10}O_3Se$ Ber. Se 42,75 Gef. 42,43.

$M = 185,28$ $d_4^{20} = 1,500$

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
23,1	1,4961	1,46247	1,46547	1,47273	1,47877

M_α	M_{He}	M_β	M_γ
33,99	34,18	34,63	35,01.

3. *Dipropylselenit.*

In analoger Weise dargestellt. 7,5 g in 50 ccm abs. Äther fein verteiltes Natrium wurden mit 29,5 g absolutem Propylalkohol 2 Tage stehen gelassen und unter Eiskühlung mit 29,5 g Selenylchlorid versetzt. Von dem unter 15 mm Druck bei 109° siedendem, wasserklaren Ester wurde eine Ausbeute von 99,4 Proc. erzielt.

0,3185 g Subst.: 0,1173 g Se.

$C_6H_{14}O_3Se$ Ber. Se 37,13 Gef. 36,83.

M 213,31 $d_4^{20^0} = 1,349$

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{Hc}^t	n_β^t	n_γ^t
14,6	1,3428	1,46166	1,46316	1,47111	1,47675

M_α	M_{He}	M_β	M_γ
43,64	43,77	44,41	44,87.

---

steigenden Selengehalt geringer wird. Immerhin ist die Genauigkeit von 0,11 Einheiten der Molekularrefraktion für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung völlig ausreichend.

[1]) Vgl. A. 241, 150 (1887).

[2]) Ch. Polski 15, 48—55. C. 1918 I, 912.

Digitized by Google

B. Darstellung der Selenigsäureester über die Silbersalze.

1. *Dimethylselenit.* Durch Zusammengeben von seleniger Säure und Silbernitratlösung in Kältemischung erhaltenes Silbersalz wurde unter Zusatz von 100 ccm absolutem Äther und 72,7 g ($1^1/_{10}$ Mol.) Methyljodid unter Zugabe von Glasperlen etwa 8 Tage geschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers bei 40° und Schütteln des bei 64°/65°, 13 mm erhaltenen schwach gelben Rohproduktes mit Silberpulver ging der Ester bei erneuter Rektifikation im Vakuum unter 14 mm Druck bei 68°—68,5° wasserklar über. Ausbeute 9,1 Proc. Im Fraktionierkolben hinterblieb Selendioxyd.

0,3397 g Subst.: 0,1705 g Se.

$C_2H_6O_3Se$ Ber. Se 50,37 Gef. Se 50,19.

$M = 157{,}25$ $d_4^{20} = 1{,}761$

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t
16,3	1,7667	1,48058	1,48378	1,49158

M_α	M_{He}	M_β
25,31	25,45	25,80.

Diäthylselenit. 142,5 g Silbersalz wurden wie beim Methylester angegeben, mit $1^1/_{10}$-Mol Äthyljodid unter Zugabe von 150 ccm absolutem Äther 16 Stunden geschüttelt. Die Umsetzung war nach dieser Zeit noch unvollständig, da bei der Vakuumrektifikation eine beträchtliche Menge Äthyljodid zurückerhalten wurde. Unter 15 mm Druck gingen schließlich bei 83—84° 6,7 g des Esters wasserklar über. Ausbeute: 8,7 Proc.

0,2705 g Subst.: 0,1150 g Se.

$C_4H_6O_3Se$ Ber. Se 42,75 Gef. 42,5

$M = 185{,}28$ $d_4^{20^0} = 1{,}492$

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
16,8	1,4960	1,46125	1,46282	—	—

M_α	M_{He}	m_β	m_γ
34,00	34,2	—	—

3. *Dipropylselenit.* Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise. Aus 140,5 g Silbersalz wurden 29,5 g bei 113 bis $114^0{}_{19\,mm}$ siedendes Rohprodukt erhalten, das nach Ausschütteln mit Quecksilber und erneuter Rektifikation bei 111° unter 16,5 mm Quecksilberdruck überging. Ausbeute: 29,1 Proc.

Digitized by Google

0,2697 g Subst.: 0,1005 g Se.

$C_6H_{14}O_3Se$ Ber. Se 37,13 Gef.. Se 37,26

M = 213,31 $d_4^{20^0} = 1{,}343$

Nr.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{Hc}^t	n_β^t	n_γ^t
1.	16,6	1,3397	1,46086	1,46376	1,47063	1,47636
2.	18,0	1,3387	1,46056	1,46337	1,47013	1,47587

Nr.	M_α	M_{He}	M_β	M_γ
1.	43,68	43,92	44,47	44,94
2.	43,69	43,92	44,47	44,93.

Alkylester der Selensäure.

Wesentlich für das Gelingen der Darstellung der Ester aus Halogenalkyl und Silberselenat ist zunächst die Herstellung eines geeigneten Silbersalzes. Man schüttelt zu diesem Zweck fein gepulvertes, in Wasser aufgeschlämmtes Silbercarbonat mehrere Tage lang unter Zusatz von Glasperlen für sich allein und fügt sodann etwas weniger als die theoretisch erforderliche Menge Selensäure, deren Gehalt man jodometrisch[1]) bestimmt hatte, hinzu. Nachdem durch erneutes Schütteln für eine hinreichende Feinverteilung des entstandenen Silberselenates gesorgt war, wurde durch Dekantieren ausgewaschen und im Schwefelsäureexsiccator getrocknet. Das so erhaltene Silbersalz schüttelte man in einer mit trockenem Stickstoff gefüllten Schlenkschen Birne unter Zusatz von etwa 100 ccm Äther und der theoretischen Menge frisch destilliertem Jodalkyl bei möglichstem Ausschluß von hellem Licht unter Zugabe von Glasperlen etwa 1—2 Wochen, bis man aus der Farbe des gebildeten Silberjodids auf eine hinreichende Umsetzung schließen durfte. Die ätherische Lösung wurde unter trockenem Stickstoff abfiltriert und der Äther im Strom gut getrockneten Stickstoffs abgeblasen. Die konzentrierte Lösung des Alkylselenates, welche rötliche Farbe zeigte, füllte man in eine ebenfalls mit Stickstoff gefüllte Hochvakuumapparatur über; durch die Siedecapillare perlte Stickstoff. Um zu einem optisch reinen Präparat zu gelangen, wurde mit Silber-

[1]) Fr. 57, 301 (1918).

Digitized by Google

pulver[1]) geschüttelt und wiederholt rektifiziert. Die Ausbeuten werden durch die Schütteldauer stark beeinflußt, beim Propylester wurden 16,6 Proc. erreicht.

1. *Dimethylselenat.*

0,2353 g Subst.: 0,1074 g Se.

$C_2H_6O_4Se$ Ber. Se 45,71 Gef. 45,64

$M = 175,25$ $d_4^{20^0} = 1,750$ Siedep.$_3$ = 68—68,5°

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
19,5	1,7305	1,44103	1,44358	1,44967	1,45466

$M_\alpha = 26,14$ $M_{He} = 26,27$ $M_\beta = 26,58$ $M_\gamma = 26,84$.

2. *Diäthylselenat.*

0,2489 g Subst.: 0,0986 g Se.

$C_4H_{10}O_4Se$ Ber. Se 39,35 Gef. Se 39,60

$M = 201,28$ $d_4^{20^0} = 1,498$ Siedep.$_3$ = 76°

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
19,9	1,4979	1,43942	1,44227	1,44817	1,45327.

$M_\alpha = 35,37$ $M_{He} = 35,57$ $M_\beta = 35,99$ $M_\gamma = 36,34$.

3. *Dipropylselenat.*

0,2525 g Subst.: 0,0871 g Se.

$C_6H_{14}O_4Se$ Ber. Se 34,54 Gef. 34,50

$M = 229,31$ $d_4^{20^0} = 1,335$ Siedep.$_3$ = 83—84°

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
19,3	1,3359	1,45308	1,45581	1,46222	1,46771

$M_\alpha = 46,40$ $M_{He} = 46,64$ $M_\beta = 47,21$ $M_\gamma = 47,69$.

Dimethylselenid.

Dargestellt nach L. Jackson[2]). Da sich im Original keine genauen Angaben über Konzentrationen und Ausbeute finden, sei erwähnt, daß ein Ansatz von 77 g P_2Se_5 mit 1,2 Mol methylsulfonsaurem Natrium bis zum Sieden erhitzt und mit kleiner Flamme übergetrieben, eine Ausbeute von 29,9 Proc. *Dimethylselenid* und 37,6 Proc. *Dimethyldi-*

[1]) Quecksilber erwies sich zu diesem Zweck durchaus ungeeignet, da im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe Quecksilbersalz mit übergeht, das sich auch durch wiederholte Rektifikation nicht beseitigen läßt.

[2]) A. **179**, 1 (1875).

Digitized by Google

selenid, beides auf Phosphorpentaselenid berechnet, ergab. Hierbei verwendet man mit Vorteil, um unangenehme Gerüche zu vermeiden, die von Spitaler[1]) angegebene Apparatur. Der Versuch, durch Anwendung einer von C. A. Hochwalt[2]) gegebenen Vorschrift für Dimethylselenid die starke Bildung des Biselenids zurückzudrängen, verlief unbefriedigend.

C_2H_6Se: $d_4^{20^0} = 1{,}401$ $Siedep_{753} = 54^0/55$.

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
14,6	1,4077	1,47990	1,48406	1,49398	1,50381

$M_\alpha = 22{,}04$ $M_{He} = 22{,}21$ $M_\beta = 22{,}59$ $M_\gamma = 22{,}97$.

Dimethyldiselenid. Rotbraune Flüssigkeit von äußerst ekelhaftem Geruch. Der bisher in der Literatur nicht angegebene Siedepunkt ist 150°—151° unter 745 mm Druck.

$C_2H_6Se_2$ Ber. Se 84,06 Gef. 83,84.

Auf optische Untersuchung wurde verzichtet.

Über hylotrop-isomere Formen. IV;[3])

von *Karl Schaum.*

[Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Gießen.]

(Eingelaufen am 27. März 1928.)

Nachdem Th. Zincke[4]) im Jahre 1871 die Dimorphie des Benzophenons entdeckt hatte, stellte er zur Erklärung derartiger Isomerien folgende bemerkenswerte Hypothese auf:

„Die in jeder Beziehung identischen Moleküle sind nach verschiedenen Gesetzen orientiert, oder sie sind zu Molekularaggregaten verschiedener Größe vereinigt."

[1]) Dissertation Marburg 1925.
[2]) A. P. 1578731; C. 1926 I, 3361.
[3]) Siehe A. **300**, 205 (1898); **308**, 18 (1899); **411**, 161 (1916).
[4]) A. **159**, 379 (1871); **182**, 244 (1876).

Digitized by Google

Nach dieser Auffassung lägen zwei Möglichkeiten bzw. Arten von Polymorphismus vor: *Raumgitterpolymorphismus* und *Assoziations-* (*Aggregations-*) *Polymorphismus.*

Zahlreiche Fälle von Polymorphie sind in der Folgezeit ganz allgemein durch die Annahme verschiedener Raumgitter in den polymorphen Modifikationen bei chemischer Identität der Bausteine (Atome, Ionen, Radikale, Molekeln) gedeutet worden; wir wollen einen solchen Polymorphismus *physikalischen Polymorphismus* nennen.

Hiergegen hat C. Bischoff[1]) eingewendet, daß die Verschiedenheit in der Anordnung der Molekeln nicht ohne Einfluß auf die intramolekularen Verhältnisse der Bausteine bleiben könne; dieser Einwand, der bei dem damaligen Stand der Kenntnisse vom Wesen der Krystalle kaum als Argument gegen eine rein krystallographische Deutung des Polymorphismus angesehen werden konnte, verdient heutzutage im Lichte der modernen Molekular- und Krystalltheorien ernste Beachtung. G. Tammann[2]) weist darauf hin, daß die vektoriellen Eigenschaften im Krystall gebunden sind an eine „Anisotropie" der Molekeln, welche durch „polare", bei der Krystallisation wirksam werdende Kräfte bedingt ist. Derartige Anisotropien lassen sich durch die klassischen Strukturformeln nicht ohne weiteres ausdrücken. Man kann einen Polymorphismus, der in erster Linie auf Verschiedenheit der Raumgitter beruht, und bei welchem die Größe der die Gitterpunkte besetzenden Bausteine gleich ist, die intramolekularen Verhältnisse, die Anisotropie im Sinne Tammanns, jedoch gewisse Verschiedenheiten aufweisen, als *metameren Polymorphismus* bezeichnen.

Die Deutung des Polymorphismus durch verschiedenen Assoziationszustand ist von A. L. Laubenheimer[3]) und besonders von O. Lehmann[4]) befürwortet worden, welcher folgerichtig auch Aggregatzustandsänderungen vom gleichen

[1]) s. Bischoff-Walden, Stereochemie 1894, S. 115; 432.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 85, 280 (1913); die Aggregatzustände 1922, S. 104; s. dazu z. B. P. Niggli, Lehrb. d. Min. Bd. I, 1924, S. 661.

[3]) Ber. 9, 760 (1876).

[4]) Molekularphysik Bd. I, 1888, S. 594ff. u. a.

Digitized by Google

Gesichtspunkt aus erklärte. Auch diese Vorstellungen entbehrten damals noch einer sicheren Grundlage, sind indessen in neuerer Zeit einerseits durch die Forschungen über den Assoziationszustand in Flüssigkeiten, andererseits durch die Studien von K. Weissenberg[1]) über die „Dynaden" aus dem Bereich der Spekulation herausgehoben worden. Der genannte Forscher versteht unter einer Dynade Δ eine Atommenge, in der jedes Atom durch stärkere Kräfte an Δ gebunden ist als an jede andere nicht in Δ enthaltene Atommenge. Bei Molekelgittern enthalten die Dynaden, falls überhaupt Assoziation vorliegt, stets weniger Molekeln als das Elementarepiped des Raumgitters. Eine durch Assoziation gebildete Dynade beansprucht also *mehrere* Gitterpunkte, und ihre Existenz ist im wesentlichen an den krystallisierten Zustand gebunden. Diese Art von Assoziation soll unterschieden werden von einer Assoziation, die bereits im Schmelzfluß u. a. unter Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zur Bildung polymerer, als selbständige Bausteine *einzelne* Gitterpunkte besetzender Molekeln führt; von ihr wird weiter unten die Rede sein. Ein Polymorphismus, bei welchem nicht nur Raumgitterverschiedenheit, sondern auch verschiedene Größe der Dynaden vorliegt, kann als *polymerer Polymorphismus* bezeichnet werden.

Die intramolekulare Verschiedenheit der Bausteine bei metamerem und die Verschiedenheit des Assoziationszustandes bei polymerem Polymorphismus legen es nahe, diese Arten von Polymorphie als *chemische* anzusehen; soweit es jedoch noch an Möglichkeiten zum Nachweis von Struktur- bzw. Assoziationsdifferenzen fehlt, faßt man derartige Isomeriefälle zweckmäßig unter dem Begriff *kryptochemischer Polymorphismus*[2]) zusammen.

In den bisher besprochenen Fällen würde die polymorphe Umwandlung in einem reversiblen (enantiotropen)

[1]) R. O. Herzog u. K. Weissenberg, Koll.-Zeitschr. **37**, 23 (1925); K. Weissenberg, Z. El. Ch. **31**, 530 (1925); **32**, 470 (1926); Ber. **59**, 1526 (1926).

[2]) K. Schaum, Chem.-Ztg. **1914**, S. 257.

Digitized by Google

oder irreversibelen (monotropen) „Umklappen" des Raumgitters bestehen, das wohl meist mit einer Änderung der Molekularanisotropie verbunden wäre und nur in selteneren Fällen lediglich auf einer sprungweisen Änderung der Parameter des Elementarepipeds beruhen dürfte.

Während F. W. Küster[1]), dessen Anschauung ich mich zunächst anschloß, den Polymorphismus grundsätzlich rein physikalisch deutete, faßt ihn A. Smits[2]) prinzipiell chemisch auf, indem er die Schmelzflüsse u. a. polymorpher Formen als binäre Systeme aus tautomeren oder polymeren Molekeln ansieht und die verschiedenen Modifikationen als Mischkrystalle aus den isomeren Komponenten betrachtet. Die polymorphe Umwandlung würde alsdann in einem „Entmischungsvorgang" bestehen. Einen derartigen Polymorphismus wollen wir als *chemischen Polymorphismus* bezeichnen.

Die Auffassung Smits, welcher die gesamte Polymorphie der Gleichgewichtsisomerie einordnet, dürfte, z. B. auch nach Ansicht G. Tammanns[3]), zu weit gehen. Am zweckmäßigsten scheint es mir, eine Systematik in der unten angegebenen Weise zu versuchen. Dabei wird grundsätzlich angenommen, daß die Anisotropie der Molekeln bei der Zerstörung des Raumgitters zum Teil erhalten bleibt, und daß in den frischen amorphen Formarten noch Raumgitterbruchstücke (evtl. Dynaden) enthalten sein können.[4])

1. *Physikalischer Polymorphismus.* Identische Bausteine B bilden verschiedene Raumgitter, etwaige kleine Differenzen in der Molekularanisotropie verschwinden sofort bei der Zerstörung der Raumgitter, so daß die Schmelzflüsse usw. der verschiedenen Formen völlig identisch sind; vielleicht bei Gittern aus Atomen oder anderen sehr einfachen Bausteinen, bei denen intramolekulare Verlagerungen sehr unbeständig

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **18**, 168 (1895).

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **76**, 421 (1911); die Allotropie 1921.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **84**, 753 (1913); die Aggregatzustände 1923. Heterogene Gleichgewichte 1924.

[4]) Ob die von mir beobachtete Begünstigung der Krystallbildung in unterkühlten Flüssigkeiten durch elektrische Felder auf eine Elektrophorese von Raumgitterbruchstücken oder auf eine Orientierung von Dipolen zurückzuführen ist, sollen weitere Versuche, die ich zurzeit mit Herrn E. A. Scheidt durchführe, aufklären.

Digitized by Google

sind. Die Umwandlungsgeschwindigkeit im krystallisierten Zustand dürfte im allgemeinen groß sein.

2. *Kryptochemischer Polymorphismus.* a) *Kr. metamerer Polymorphismus*; Bausteine B, *B* von gleicher Größe bilden verschiedene Raumgitter, wobei die Anisotropie der Bausteine B, *B* merklich verschieden ist; die Anisotropiedifferenzen bleiben bei der Zerstörung der Raumgitter zum Teil erhalten, so daß die Schmelzflüsse usw. der verschiedenen Formen (sehr kleine) Unterschiede im Verhalten, eventuell in den physikochemischen Konstanten, erkennen lassen. Kr. metamerer Polymorphismus ist wahrscheinlich bei komplizierteren Molekeln mit der Fähigkeit zu einigermaßen beständigen intramolekularen Verlagerungen.

b) *Kr. polymerer Polymorphismus*; die Bausteine B, *B* bilden in den verschiedenen Modifikationen verschieden große Dynaden, z. B. B und *BB*, bei der Zerstörung der Raumgitter bleiben zusammengesetzte Dynaden zum Teil erhalten, so daß die Schmelzen u. a. der verschiedenen Formen wie bei a) (sehr kleine) Unterschiede erkennen lassen. Kr. polymerer Polymorphismus wird wohl durch Neigung zur Assoziation bedingt werden.

Bei chemischen Einwirkungen liefern kryptochemisch-polymorphe Formen nur *eine* Reihe von Abkömmlingen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit dürfte im allgemeinen eine große sein.

3. *Chemischer Polymorphismus* I; alle Formarten der betreffenden Stoffe, auch die krystallisierten, haben binären Charakter. a) *Ch. metamerer Polymorphismus*; gleichgewichtsisomere Bausteine ($B \rightleftharpoons B'$) bilden Mischkrystalle B und B′ von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Raumgittern, in welchen die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes angestrebt wird; dabei dürfte es von großem Einfluß sein, ob die Isomerisation zu einer Anisotropie der Molekel führt, welche mit den vektoriellen Eigenschaften des Raumgitters verträglich ist. Durch Entmischung findet eine reversibele (enantiotrope) Umwandlung statt, wenn bei Temperaturverschiebung die Krystallgleichgewichtslinie auf die Entmischungskurve trifft; eine irreversible (monotrope), falls die Krystallgleichgewichtslinie keinen reellen Schnittpunkt mit der Entmischungskurve besitzt.[1]) Die Schmelzen usw. der einzelnen Modifikationen sind demgemäß grundsätzlich verschieden; die Möglichkeit des Nachweises der Verschiedenheit hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der sich das Gleichgewicht in der Schmelze usw. einstellt. Chemische Einwirkungen liefern bei *ch. metamerem* Polymorphismus *zwei* Reihen von Abkömmlingen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit, welche von der Isomerisationsgeschwindigkeit im krystallisierten Zustand abhängt, wird im allgemeinen, besonders bei niederen Temperaturen, nicht groß sein.

[1]) Siehe dazu die Ausführungen von Smits und von Tammann, a. a. O.

Digitized by Google

b) *Ch. polymerer Polymorphismus*; gleichgewichtspolymere Bausteine ($n\,B \rightleftharpoons B_n$) liefern Mischkrystalle aus B und B_n von verschiedener Zusammensetzung und von verschiedenen Raumgittern. Für die Verschiedenheit der Schmelzen u. a. sowie für die Umwandlungsgeschwindigkeit gilt das unter a) Gesagte. Chemische Einwirkungen liefern meist nur *eine* Reihe von Abkömmlingen.

3. *Chemischer Polymorphismus* II; die amorphen Formen haben binären, die krystallisierten unären Charakter. Man kann diese Art des Polymorphismus als Grenzfall der unter 3 I geschilderten ansehen, der offenbar gegeben ist, wenn die eine Modifikation nur Bausteine B, die andere nur Bausteine B′ (Fall 3 IIa) bzw. B_n (Fall 3 IIb) enthält, ein inneres Gleichgewicht sich also mangels Isomorphie nicht einstellen kann. Immerhin wird die Konzentration der zweiten Bausteinart in den krystallisierten Formen meist nicht absolut, sondern nur praktisch Null sein. Da die Umwandlung sowohl ein Umklappen des Raumgitters wie auch eine gleichzeitig erfolgende Isomerisation erfordert, wird die Umwandlungsgeschwindigkeit im allgemeinen sehr klein sein. Das unter 3 I über das chemische Verhalten der polymorphen Modifikationen Gesagte gilt auch hier.

Diese Systematik soll lediglich als Versuch angesehen werden, die verschiedenen Möglichkeiten hierher gehöriger hylotroper Isomerie darzustellen. Es mag sehr wohl sein, daß einzelne der angeführten Möglichkeiten aus theoretischen Gründen abzulehnen sind, oder daß wenigstens keine Beispiele der entsprechenden Polymorphiearten angegeben werden können. Vielleicht würde die einfache Systematik, welche G. Tammann[1]) gegeben hat, vorläufig völlig zureichend sein: Tammann faßt als „Krystallgruppe“ solche polymorphen Formen zusammen, deren Sublimations- bzw. Schmelzkurven sich nirgends im Zustandsfeld schneiden, und die demgemäß keine Umwandlungskurve aufweisen; sie werden nach Tammann von identischen Molekeln bei verschiedenen Raumgittern gebildet. Ist eine Flüssigkeit *unär*, so kann sie nur *eine* Krystallgruppe bilden, ist sie *binär*, so vermag sie *zwei* Krystallgruppen zu liefern, die verschiedene Molekelarten (metamere, polymere) enthalten usw. Diese Systematik würde also in erster Linie die Fälle 1 und 3 II umfassen. Noch einfacher ist die Systematik von Smits[2]), der, wie schon gesagt, nur die unter 3 I erörterten Mög-

[1]) S. Anm. 4 auf S. 197. [2]) S. Anm. 3 auf S. 197.

Digitized by Google

lichkeiten zur Erklärung des Polymorphismus oder, in seiner (vielleicht nicht ganz zweckmäßigen) Ausdrucksweise, der „Allotropie" heranzieht. Im Hinblick auf diese Smitssche Auffassung soll noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß durch geeignete Wärmebehandlung von Mischkrystallen mit innerer Umwandlungsfähigkeit die Schmelz- bzw. Umwandlungspunkte geändert werden müssen.

An dieser Stelle möge eine Bemerkung über die polymorphe Umwandlung als solche eingefügt werden. Ein Umklappen des Raumgitters kann freiwillig erfolgen, sobald das System in eine Konfiguration geringerer potentieller Energie überzugehen vermag. Auch für den Fall der unter Entmischung verlaufenden Umwandlung wird man mit Tammann nicht die Entmischung, sondern die Einordnung in ein anderes Raumgitter als den wesentlichen Teil des Vorganges ansehen. Die „Keimwirkung" ist bei polymorpher Umwandlung nicht so leicht (durch Betrachtungen über das dynamische „Ungleichgewicht") zu deuten, wie bei dem Übergang in nicht kondensierten Systemen (unterkühlten Dämpfen, übersättigten Lösungen); es wird sich, wie bei der Krystallbildung aus Schmelzen usw., um „richtende Kräfte" noch nicht näher definierbarer Art handeln.[1])

Es ist sehr wohl möglich, daß durch die vorgeschlagene, auf deduktivem Wege abgeleitete Systematik *qualitative* Unterschiede formuliert werden, wo nur *quantitative* vorliegen, und daß eine allgemeine, die verschiedenen Möglichkeiten von vornherein umfassende Hypothese den Vorzug verdient. Als solche ist die von A. Reis[2]) ausgesprochene Auffassung anzusehen, daß für eine bestimmte Molekel mehrere „Stabilitätslagen" der Atome existieren, und daß jede von ihnen unter geeigneten Umständen in einer krystallisierten Phase isolierbar ist. Während Tammann, Groth[3]) u. a. der Anschauung zuneigen, daß die die vektoriellen Eigenschaften des Krystalls bedingenden „polaren" Kräfte an den Molekeln im wesentlichen erst beim Krystallisieren wirksam und durch eine „richtende" Wirkung auf andere Molekeln übertragen werden, wäre nach der Reisschen Auffassung wohl von vornherein das Vorhandensein

[1]) s. dazu z. B. P. Groth, Die Naturwiss. 7, 648 (1919).

[2]) Ber. 59, 1543 (1926).

[3]) A. a. O., s. auch z. B. K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chem. Bd. I, 1914, S. 142; 205.

Digitized by Google

aller möglichen „Polaritäten“ in den amorphen Zuständen anzunehmen. Zur Begründung und näheren Erläuterung einer derartigen Anschauung kann man anführen, daß bei den amorphen Formarten eines bestimmten chemischen Individuums „Verteilungsgesetze“ für die intramolekularen Atomgruppierungen bestehen dürften, wie man solche für die Translation, die Rotation und die Oszillation annimmt. Bestimmten Gruppierungen wird eine besonders hohe „a priori“-Wahrscheinlichkeit zukommen; jene werden demnach prävalieren, bei günstigem Zusammentreffen mehrerer gleichartig gruppierter Molekeln wird *das* Raumgitter entstehen, dessen vektorielle Eigenschaften den Symmetrieverhältnissen der betreffenden Gruppierung entsprechen. Diese Gruppierungsunterschiede würden von feinsten Verlagerungen bis zu chemischer Isomerie im weitesten Sinne reichen; somit wäre jede Schmelze usw. polynär (komplex), und die Bildung polymorpher Formen ließe sich von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus erläutern, wobei noch auf das Vorhandensein von Isomorphie Rücksicht zu nehmen wäre.

Eine solche Hypothese würde das häufig zu beobachtende Nebeneinanderauftreten verschiedener polymorpher und chemisch-isomerer Formen leicht erklären. Da nun aber die hylotrop-isomeren krystallisierten Formen sich durch verschiedenartige Anisotropie, Gruppierung bzw. Assoziation unterscheiden, würden wir zu einer Systematik der Formen geführt, die im großen und ganzen mit der oben vorgeschlagenen Systematik des Wesens und der Grundlagen des Polymorphismus übereinstimmen dürfte.

Es soll nunmehr über Versuche an einer Reihe von polymorphen Stoffen berichtet werden, welche Material für die Einordnung der Fälle in das oben vorgeschlagene System liefern sollen. Die Anordnung der Stoffe wird nach chemischen Gesichtspunkten unter Anführung der besonders charakteristisch erscheinenden Gruppe getroffen, deren Verlagerungsfähigkeit usw. wahrscheinlich dem Polymorphismus zugrunde liegt. Zunächst wurde der Charakter der Umwandlung im krystallisierten Zustand studiert, wobei mangels

Digitized by Google

besserer Kriterien folgende Arbeitshypothese zugrunde gelegt wurde: Erfolgt der Übergang von wenigen Zentren aus, zumal ohne abnorme optische Erscheinungen in der Grenzschicht, wie sie durch Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden sollten[1]), so mag die Umwandlung auf Umklappen des Raumgitters zurückgeführt werden. Erfolgt dagegen der Übergang von zahlreichen Zentren aus, so daß gewissermaßen eine Trübung der Kristalle auftritt, so soll die Deutung der Umwandlung als Entmischungsvorgang zulässig erscheinen. Sodann wurde die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit (U.-G., Grenzverschiebung in mm/Min.) von der Temperatur studiert und ferner untersucht, ob ein Einfluß der Wärmebehandlung auf den Schmelzpunkt (F.-P.) und den Umwandlungspunkt (U.-P.) festzustellen ist, der eine Verschiebung des „inneren Zustandes", d. h. der relativen Mengen der isomeren Molekeln im Mischkrystall, beweisen würde. Schließlich wurde die Kernzahl (K.-Z.), welche nach völliger Erstarrung in einem mikroskopischen Präparat bestimmter Abmessung (18 mm · 18 mm) auftrat und das K.-Z.-Verhältnis für die verschiedenen Modifikationen ermittelt. Diese Versuche wurden vornehmlich an solchen Stoffen und unter derartigen Bedingungen ausgeführt, daß eine sehr große K.-Z. auftrat und den statistischen Werten einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit verlieh. Man hat dann wohl, mindestens beim chemischen P., in dem K.-Z.-Verhältnis einen gewissen Hinweis auf das in der Schmelze herrschende Mengenverhältnis der den verschiedenen Formen zugrunde liegenden Bausteine.

Hinsichtlich der experimentellen Durchführung dieser Versuche mögen folgende Angaben genügen. Der Charakter der Umwandlung wurde mittels des Polarisationsmikroskops studiert. Die Ermittelung der U.-G. geschah durch Ausmessen der Grenzverschiebung im mikroskopischen Präparat nach bestimmten Zeitintervallen, indem das Präparat mittels Projektionsvorrichtung (meist unter Verwendung polarisierten Lichtes) auf einem Blatt Papier abgebildet und die Grenze mit einem Bleistift nachgezogen wurde. Als wahrscheinlichster unter den ziemlich stark schwankenden Werten wurde der größte angesehen. Die Ermittelung des F.-P. und des U.-P. geschah meist thermoelektrisch

[1]) Vgl. K. Schaum und W. Rörig, Z. a. Ch. 132, 88 (1923).

Digitized by Google

an mikroskopischen Präparaten, die sich in einer mittels Fönapparates beheizten Luftkammer befanden und ebenfalls im projizierten Bild beobachtet wurden. Die Bestimmung der K.-Z. wurde in folgender Weise durchgeführt: Das Präparat wurde während einer gegebenen Zeit auf einer bestimmten „Zimmertemperatur" (E.-T.) oberhalb des F.-P. gehalten, dann auf die „Krystallisationstemperatur" (K.-T.) abgeschreckt. Für die Auszählung wurde wiederum das projizierte Bild verwendet.

CO-Verbindungen.

Benzophenon; monotrop; F.-P. für die α-Form etwa 48°, für die β-Form etwa 23°; von der Vorgeschichte der Schmelze abhängig. Charakter der polymorphen Umwandlung: Umklappen. U.-G. sehr groß.

p-Tolyl-phenyl-keton; monotrop; F.-P. $\alpha = 55°$, $\beta = 52°$. Umwandlungscharakter wie oben. U.-G. klein.

Bei beiden Stoffen wird die Entstehung der metastabilen Formen durch hohes und langes Erhitzen der Schmelzen begünstigt. Frische Schmelzen der verschiedenen Formen zeigen große Verschiedenheiten im Verhalten hinsichtlich der Unterkühlung und Krystallbildung, sowie eindeutige, wenn auch sehr kleine Differenzen in den physikalischen Konstanten. Wahrscheinlich kryptochemischer P. 2b, vielleicht auch chemischer P. 3 Ib.

p-Chlor-, *p-Brom-*, *p-Jod-*, *p-Oxy-benzophenon*. Alle monotrop-trimorph. Über die F.-P. und über die teils große, teils kleine U.-G. s. die frühere Veröffentlichung.[1]) Zwischen einzelnen Modifikationen erfolgt die Umwandlung entmischungsartig; die U.-G. ist dann meist klein. Beim p-Oxybenzophenon wurde für den sehr langsam erfolgenden Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ gemessen:

$t =$	100	110	130°
U.-G. mm/Min. =	0,00125	0,002	0,004

p-Ditolylketon; monotrop; entmischungsartige Umwandlung, die oberhalb 30° zunächst langsam, später schneller erfolgt.

Sollten die entmischungsartigen Umwandlungsvorgänge bei den zuletzt genannten Ketonen für chemischen P. 3 Ib sprechen, so würde das natürlich auch für die Erklärung der früher besprochenen Fälle von Bedeutung sein.

Benzoin; monotrop; die metastabile (β-)Form wird nur sehr langsam umgewandelt:

$t =$	30	50	80	120°	135°
U.-G. mm/Min. =	0,0006	0,0017	0,01	0,29	0,70

Bezüglich der K.-Z. seien folgende Messungen mitgeteilt:

E.-T.	135 (1′)	180 (3′)
K.-Z.	50.10^3	5.10^3
K.-Z.$_g$	kleiner als 1 Proc.	

[1]) K. Schaum und K. Unger, Z. a. Ch. **132**, 91 (1923).

Digitized by Google

Dibenzoylaceton[1]; monotrop; die acide α-Form vom F.-P. etwa 60° wird durch Abschrecken des Schmelzflußes in Gestalt von Sphärolithen feiner Struktur erhalten; sie wandelt sich allmählich in die neutrale β-Form vom F.-P. etwa 110° um, welche tafelig wächst und lebhafte Polarisationsfarben zeigt. Orientierende Versuche über die Gestalt des Temperatur-Konzentrationsdiagramms ließen erkennen, daß die Gleichgewichtskurve sich mit steigender Temperatur nach der α-Seite neigt und daß der unäre F.-P. bei etwa 75° liegen dürfte. Da die Schmelzpunkte von der Wärmebehandlung der Krystalle abhängen, liegt chemischer P. mit Mischkrystallbildung, Fall 3 Ia, vor, wenn auch die polymorphe Umwandlung keinen deutlichen Entmischungscharakter zeigt. Die U.-G. ist mittelgroß:

$t =$	10	25	45	75°
U.-G. mm/Min. =	0,0016	0,31	1,23	2,5

Für die K.-Z. wurden nach 1′ Erhitzen und Abschrecken auf 20° folgende Werte gefunden:

E.-T.	110	150°
K.-Z.	19	11

Mesityloxyd-oxalsäuremethylester[2]; die Enolform (α) vom F.-P. 84° krystallisiert flächenhaft, die Ketoform (β) in strahligen Aggregaten. Eine polymorphe Umwandlung zwischen diesen Formen konnte nicht beobachtet werden. Aus der β-Modifikation schieden sich kleine Krystalle eines bei 236° schmelzenden polymeren Ketons aus, welche die β-Form mit mittlerer Geschwindigkeit aufzehren:

$t =$	25	30	65°
U.-G. mm/Min. =	0,025	0,06	1,7

Wohl Fall 3 IIa. Das Gleichgewicht im Schmelzfluß stellt sich bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen nur langsam ein.

Benzil-o-carbonsäure[3]; enantiotrop; F.-P. der gelben Ketoform (β) 143,5°; F.-P. der farblosen Lactonform (α) etwa 130°; unärer F.-P. etwa 142°. Die U.-G. ist so gering, daß sie an mikroskopischen Präparaten nicht gemessen werden konnte. Zwecks Ermittelung des U.-P. verfuhren wir in folgender Weise: In Reagenzgläsern wurden Gemenge beider Formen unter Zusatz von einer Spur Chloroform eingeschmolzen und im Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen so lange belassen, bis völlige Umwandlung eingetreten war; aus den hierzu erforderlichen Zeitspannen wurden die relativen Werte der U.-G. berechnet, indem diese für die Temperatur 80° gleich 1 gesetzt wurde. Es ergab sich

bei $t =$	35	40	45	50	55	60	62	65°
Umwandlungssinn =			α ⟶ β					
rel. U.-G. =	0,04	0,10	0,17	0,20	0,14	0,07	0,05	etwa 0

[1]) L. Claisen, A. 291, 62 (1896).
[2]) L. Claisen, A. 291, 121 (1896).
[3]) Vgl. bei G. Graebe und P. Jouillard, B. 21, 2003 (1888).

Digitized by Google

bei $t =$	68	70	75	80°
Umwandlungssinn =		$\beta \longrightarrow \alpha$		
rel. U.-G. =	0,08	0,14	0,25	1

Der U.-P. liegt also, wie schon Soch[1]) und Vixseboxe[2]) gefunden hatten, bei etwa 66°; die U.-G. hat bei etwa 50° ein Maximum. Fall 3 Ia oder 3 IIa mit sehr kleiner Isomerisationsgeschwindigkeit in krystallisiertem Zustand.

Betol (Salicylsäure-β-Naphtolester); monotrop; die metastabile (β)-Form, F.-P. 93,5°, bildet milchige, die stabile α)-Form, F.-P. 95,5°, durchsichtige Aggregate. Ich führe dieses Beispiel an, weil die K.-Z.-Werte für die beiden Modifikationen in einem großen Temperaturbereich ziemlich gleich sind. Frisch geschmolzene Präparate wurden auf verschiedene K.-T. gebracht, dabei ergaben sich folgende Werte:

K.-T.	45	40	30	25	20	15°
K.-Z.α	2	4	8	12	1100	1200
K.-Z.$_\beta$	1	3	6	11	900	1400

Eine zweite krystallisierte Form aus dem Schmelzfluß zu erhalten, gelang uns bisher nicht bei Tribenzoylmethan, o-Phtalaldehydsäure, Phtalonsäure, Chinon, Isatin, Anthranol (wohl aber bei substituierten Anthranolen).

NO_2-Verbindungen.

m-Nitro-p-acettoluid (4-Acetamino-3-nitrotoluol)[3]); trimorph-monotrop; aus dem Schmelzfluß erstarren häufig nebeneinander 1. die instabile dunkelgelbe γ-Form (die sich schnell in die β-Modifikation umwandelt); 2. die metastabile hellgelbe β-Form vom F.-P. etwa 93,5°; 3. die stabile farblose α-Form vom F.-P. etwa 95°. Der Umwandlungscharakter deutet auf Umklappen. Die U.-G. für den polymorphen Übergang $\beta \longrightarrow \alpha$ ist klein; es wurden folgende Werte erhalten:

$t =$	74	80	82	84	86°
U.-G. mm/Min. =	0,006	0,19	0,21	0,18	0,11

Danach würde bei etwa 81,5° ein Maximum der U.-G. liegen. Die farblose Form wird beim Erhitzen gelblich, was eine Änderung des „inneren Zustandes", also chemischen P. 3 Ia anzeigt; die Einstellung des „inneren Gleichgewichtes" erfolgt schnell. Dilatometerversuche[4]), die vorerst orientierenden Charakter hatten, machen es wahrscheinlich, daß die „innere Umwandlung" $\alpha \longrightarrow \beta$ mit Volumenvergrößerung verbunden ist; d. h. die Parameter des Elementarepipeds erfahren durch die Umlagerung eine ohne Einfluß auf den Symmetriegrad verlaufende

[1]) Journ. of phys. Chem. 2, 364 (1898).

[2]) Zitiert in A. Smits Allotropie 1921.

[3]) L. Gattermann, B. 23, 1733 (1890).

[4]) Nach der Methode von W. Fraenkel und W. Goez, Z. a. Ch. 144, 45 (1925).

Digitized by Google

allmähliche Änderung. — Die K.-Z. betrug nach Abschrecken des frisch geschmolzenen Präparates auf 25° im Mittel

	α-	β-	γ-Form
K.-Z.	1	4	9

Die farblose α-Modifikation tritt meist innerhalb eines Präparatengebietes auf, in dem sie sich bereits bei früherer Krystallisation gebildet hatte; längeres und höheres Erhitzen der Schmelze beeinträchtigt ihre Entstehung. Die α- und die β-Form stehen wohl im Verhältnis chemischer P. 3 Ia zueinander, indem die NO_2-Gruppe (oder die CO-Gruppe)[1]) den Ort der Tautomerisierung darstellt. Dafür spricht auch die Tatsache, daß wir an Lösungen dieses Stoffes thermische Nachwirkungen (bei Leitfähigkeitsmessungen) feststellen konnten, die allerdings nicht groß waren (kleiner noch als bei Pikrinsäure). Die β- und die γ-Modifikation gehören entweder zur Klasse 1 (physikalischer P.) oder 2a bzw. 2b (kryptochemischer P.).

m-Nitro-p-toluidin (4-Amino-2-nitrotoluol); monotrop; aus der Schmelze entsteht die metastabile β-Form vom F.-P. 69,5°, welche sich allmählich, von mehreren Zentren aus, in die stabile Modifikation vom F.-P. 77,0° umwandelt. Die U.-G. beträgt bei

t =	10	35	40°
U.-G. mm/Min. =	0,20	1,66	15

nimmt also oberhalb 35° sehr schnell zu. Die Beständigkeit der β-Form wird durch längeres und höheres Erhitzen des Schmelzflusses begünstigt.

2,6-Dinitrotoluol; trimorph; monotrop-entantiotrop; F.-P.$_\beta$ = 65,5°; F.-P.$_\gamma$ = 48°; U.-P.$_{\alpha \rightleftarrows \beta}$ 40,5°. Wärmebehandlung der Krystalle ist ohne Einfluß auf den U.-P.

m-Nitrobenzoesäure; monotrop. Die U.-G. ist mittelgroß:

t =	30	50	70	100	140°
U.-G. mm/Min. =	0,005	0,03	0,14	0,82	4,25

Die K.-Z. wurde nach Abschrecken der 1 Minute lang bei der E.-T. gehaltenen Schmelze auf 20° ermittelt.

E.-T.	145	200°
K.-Z.	37.10^3	8.10^3
K.-Z.$_\beta$	kleiner als 1 Proc.	

2,6-Dinitro-4-chlor-1-phenol; unterhalb −3° entstehen metastabile Sphärolithe, die sich ziemlich schnell in die stabile Form umwandeln.

1-Nitronaphtalin; bei Zimmertemperatur entsteht eine metastabile Form (meist neben der stabilen), welche schnell in die stabile Modifikation vom F.-P. 61° übergeht; bei tieferen Temperaturen erhält man nur die höherschmelzende Form.

---

[1]) Vgl. den Polymorphismus bei anderen acetylierten Aminen; A. **411**, 193 (1916), vgl. auch unten S. 207.

Digitized by Google

p-Mononitro-triphenylharnstoff; monotrop; sehr kleine U.-G.:

t =	120	130	150	170
U.-G. mm/Min. =	0,0007	0,0013	0,0025	0,0056

Verschiedene Verbindungen. Allgemeine Betrachtungen.

Triphenylmethan; trimorph; die eine Form ist sehr unbeständig, die schnell verlaufende Umwandlung der anderen metastabilen β-Modifikation in die stabile ließ sich messend verfolgen:

t =	15	30	60	70	90°
U.-G. mm/Min. =	0,17	1,0	4,1	6,1	12,1

Die K.-Z. für diese instabile Form ist beim Abschrecken auf 20° verhältnismäßig groß:

E.-T. (1′)	95	150°
K.-Z.	6500	540
K.-Z.$_\beta$	etwa 5 Proc.	etwa 3 Proc.

Nachstehend werden einige *enantiotrope* Stoffe zusammengestellt, bei denen wir durch Wärmebehandlung weder eine Änderung des U.-P. noch des F.-P. erzielen konnten:

	U.-P.	F.-P.$_\beta$
Tetrabrommethan	46,7°	94,3°
Bernsteinsäureanhydrid . . .	110,1	120,2
Orcin	53,3	107,5
as.-Tetrachloranilin	117,8	118,1
Azoxybenzoesäureäthylester .	112,6	119,2

Zur Ergänzung unserer früheren Zusammenstellung bzw. näheren Konstitutionsangabe seien folgende *monotropen* Stoffe angeführt:

	F.-P.
β-Trichlor-α-milchsäure .	110°
Sebacinsäure	133,5
Hippursäure	187,5
2,4-Dimethylbenzoesäure .	126
Diphenylamid vorstehender Säure	142
2,4,2′,4′-Tetramethylstilben	106
β,β,β-Trichlor-α,α-di-p-tolyläthan	89
β,β,β-Trichlor-α,α-bis[2,4-di-methyl-phenyl-]äthan	106

	F.-P.
Cumarin	67°
Sulfobenzid	129
2,4,6-Tinitro-o-kresol . .	105
Diphenylharnstoffchlorid .	85
Diphenylcarbaminsäurephenylester	104
Tribenzylamin	91,3
4-Amino-acetanilid . . .	160
3-Acetaminotoluol . . .	65,5
o-Hydrazotoluol	165
p-Hydrazotoluol	124

Auf Grund älterer Literaturangaben[1]) hofften wir — allerdings vergeblich — bei folgenden Stoffen ein Um-

[1]) Vgl. besonders O. Lehmanns Molekularphysik.

Digitized by Google

klappen des Raumgitters ohne Zerfall des Krystallindividuums beobachten zu können: Tetrabrommethan; Hexachloräthan; p-Phenylendiamin; p-Dioxy-terephtalsäure-diäthylester. Derartige überzeugende Umklapperscheinungen scheinen also selten oder schwer reproduzierbar zu sein; doch ist nicht zu verkennen, daß viele, an mikroskopischen Präparaten (z. B. von Tetrabromäthan, Triphenylmethan, Monochloressigsäure u. a.) zu beobachtende Umwandlungen eher durch Umklappen des Raumgitters als durch Entmischung deutbar erscheinen. Allerdings ist zu beachten, daß das bei gewissen Stoffen (z. B. den halogensubstituierten Benzophenonen, Menthol u. a.) auftretende „Steckenbleiben" der Umwandlung am einfachsten durch Einstellung des (infolge äußerst geringer Isomerisationsgeschwindigkeit erhalten bleibenden) Sättigungszustandes erklärt werden kann, und der oft auffällig starke Anstieg der U.-G. mit der Temperatur — abgesehen von der allgemeinen Begünstigung intrakrystalliner Vorgänge durch hohe Temperatur — vielfach an die Zunahme der Isomerisationsgeschwindigkeit geknüpft sein dürfte; hier scheint demnach Entmischung in Frage kommen; eingehendere Studien über Entmischungserscheinungen bei organischen Stoffen scheinen noch nicht vorzuliegen.[1])

Angesichts der oft äußerst geringen U.-G. (sie ist z. B. beim Diphenylamid der 2,4-Dimethylbenzoesäure erst nach tagelangem Erhitzen meßbar) erfordert die Gewinnung physikalisch-chemischer Konstanten an krystallisierten Phasen polymorpher Stoffe eine sehr gründliche Wärmebehandlung. Man darf aber den Wert einer bestimmten Konstanten dann als zuverlässig ansehen, wenn weitere Wärmebehandlung keine weitere Änderung bewirkt, und besonders, wenn Präparate verschiedener Herkunft und Vorgeschichte den gleichen Zahlenwert liefern.

Bei vielen der oben besprochenen Stoffe habe ich mich des Urteils über die Art des Polymorphismus enthalten; eine einigermaßen zuverlässige Einordnung derselben in das vorgeschlagene System kann erst nach einer genauen

[1]) Einen besonders interessanten, noch näher aufzuklärenden Entmischungsvorgang beobachtete ich am p-Tolylphenylcarbinol.

Digitized by Google

Untersuchung frischer Schmelzen u. a. der verschiedenen Formen erfolgen. Dabei bedarf es, falls nicht Gleichgewichtsisomerie mit verhältnismäßig kleiner Isomerisationsgeschwindigkeit vorliegt, äußerst genauer Methoden. Ich hatte gehofft, mit Hilfe des Zeiss-Löweschen Interferometers derartige Studien durchführen zu können, doch haben unsere Versuche die Konstruktion einer besonderen Kompensationsvorrichtung als notwendig dargetan, welche von den Zeisswerken in geistvoller Weise erdacht und durchgeführt worden ist. Über die mit dieser Vorrichtung erhaltenen Ergebnisse wird später berichtet werden. — Daß die Untersuchung der Röntgen- sowie der Fluorescenzspektren polymorpher Formen wesentliche Aufklärungen bringen können, ist leicht ersichtlich. Auch eine möglichst genaue Absorptionsspektrophotometrie wird wichtige Entscheidungen bringen können, da schon die Verschiedenheit der molekularen Asymmetrie in den verschiedenen Formen einen Einfluß auf die spektrale Absorption haben dürfte, was vielleicht bei der Deutung gewisser Chromoisomeren zu beachten ist.

So bietet der Polymorphismus noch ein weites Feld für experimentelle Forschung und theoretische Erörterung, die sowohl der Molekularlehre, wie auch der Krystallphysik reiche Förderung versprechen. Th. Zinckes vor einem halben Jahrhundert angestellte Beobachtungen und geäußerte Anschauungen haben sich sehr fruchtbar erwiesen; doch konnte man damals nicht ahnen, wie außerordentlich mannigfaltig und fein differenziert sich das Problem des Polymorphismus in Zukunft erweisen werde: man denke, um nur einige besonders bemerkenswerte Fälle herauszugreifen, an die interessanten Studien von A. Hantzsch über Chromoisomerie, von H. Stobbe[1]) über die Zimtsäuren, von P. Pfeiffer[2]) über die Isomerie bei Stilbenderivaten, von C. Weygand[3]) über die Chalkone u. a.

An der Durchführung der beschriebenen Versuche waren beteiligt die Herren M. Berl, H. Hoffarth, W. H. Scheer.

[1]) A. **402**, 187 (1914). [2]) B. **48**, 1777 (1915); **49**, 2426 (1916).
[3]) A. **449**, 29 (1926).

Digitized by Google

Vorarbeiten zur Häminsynthese. I;

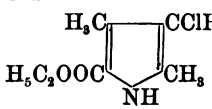
von *H. Fischer* und *Karl Zeile*.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

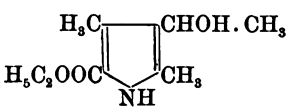
(Eingelaufen am 31. März 1928.)

Hämin enthält zwei ungesättigte Seitenketten, eine Vinyl- und eine Acetylengruppe, das aus ihm entstehende Hämatoporphyrin einen Oxäthyl- und Oxyvinylrest. Hämatoporphyrin kann wieder in Hämin[1]) zurückgeführt werden. Für synthetische Versuche sind demgemäß Pyrrole mit ungesättigten und Oxygruppen tragenden Seitenketten notwendig und über solche Pyrrole u. ihre Eigenschaften berichten wir im folgenden.

2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol[2]) war das Ausgangsmaterial. Durch Bromierung mit Bromdampf in absolutem Petroläther lassen sich an die Doppelbindung 2 Brom addieren und man erhält ein Dibromid in schön krystallisiertem Zustand vom Schmelzp. 133°. Die Addition von Chlorwasserstoff ist auch gelungen, das Anlagerungsprodukt krystallisiert gut, die Analysen stimmen schlecht, was in Anbetracht der Zersetzlichkeit verständlich ist. Daß aber dem HCl-Anlagerungsprodukt tatsächlich Konstitution I

I 

,

II 

zukommt, konnten wir exakt beweisen. Wenn man es mit wenig Kaliummethylat umsetzt, erhält man einen schön krystallisierten Methoxykörper, der im Austausch von Cl gegen OCH_3 entstanden ist und dessen Analysenresultate ausgezeichnet stimmen. Diesen Körper kann man auch direkt aus Carbäthoxy-vinylpyrrol durch Behandlung mit absolutem Methylalkohol-Chlorwasserstoff erhalten. Die zuerst beschriebene indirekte Methode ist jedoch die bessere. Durch die genannten Umsetzungen ist die Formel I bewiesen, mit Ausnahme der

[1]) B. 60, 2630 (1927).

[2]) B. 58, 2818 (1925).

Digitized by Google

Stellung des Chloratoms; es könnte auch in β-Stellung stehen. Der Konstitutionsbeweis wurde auf folgendem Wege erbracht:

2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrol wurde der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid unterzogen und hierbei das Carbinol II in schön krystallisiertem Zustand erhalten. Dieses Carbinol behandelten wir in Schwefelkohlenstofflösung mit Phosphorpentachlorid und so gelang der Austausch der Oxygruppe gegen Chlor zu einem Chlorkörper, der mit I identisch war. Hiermit ist die Konstitutionsformel I bewiesen. Ein interessantes Ergebnis hatte die Oxydation des von II sich ableitenden Methoxykörpers. Sie ergab unter milden Bedingungen 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-vinylpyrrol und unter energischeren Bedingungen 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-carbonsäure.

Die bis jetzt beschriebenen Reaktionen sind denen des Hämins weitgehend vergleichbar, nur daß Hämin offenbar unter dem Einfluß des komplex gebundenen Eisens[1]) reaktionsfähiger ist; Methylalkohol-Schwefelsäure bewirkt glatt Methylalkoholanlagerung zum Eisensalz des Tetramethyl-hämatoporphyrins.[2]) Beim synthetischen Pyrrol erfolgt diese Anlagerung unter dem Einfluß von Methylalkohol-Chlorwasserstoff. Methylalkohol-Schwefelsäure dagegen bewirkte lediglich Umesterung in der α-Carbäthoxygruppe. Die Anlagerung von Brom an das Vinylpyrrol steht in vollkommener Analogie zu der Feststellung von Küster der Bromanlagerung an Häminester. Das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt ist vergleichbar den von Willstätter[3]) isolierten Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukten des Protoporphyrins. Abweichend vom Blutfarbstoff verläuft nur die früher festgestellte Abspaltung der Seitenketten mit Eisessig-Jodwasserstoff unter Bildung von Dimethylpyrrol, während ja beim Hämin Reduktion der Seitenkette erfolgt. Der Unterschied wird auch hier bedingt sein durch größere Labilität des einfachen Pyrrols gegenüber dem im Verband befindlichen Pyrrolkern. Tetramethyl-hämato-

[1]) Protoporphyrin erwies sich als reaktionsträge, H. 168, 158 (1927); 175, 80 (1928).

[2]) H. 168, 153 (1927).

[3]) H. 87, 430 (1913).

Digitized by Google

porphyrin gibt beim oxydativen Abbau ein Methoxäthylmethylmaleinimid. Daß die Oxydation des synthetischen Körpers anders verläuft, ist bedingt durch den α-Carbäthoxyrest, der den Pyrrolkern stabilisiert und bewirkt, daß das Oxydationsmittel die Seitenkette angreift. II und seine Derivate sollen in Methane, Methene usw. übergeführt werden, ebenso ist die Oxydation des Hämins neuerdings in Bearbeitung, um die den synthetischen Pyrrolen entsprechenden Ergebnisse zu erzielen.

Oben erwähnten wir das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-α-oxy-äthylpyrrol (II), das dieselbe Seitenkette trägt wie ein basischer Pyrrolkern in Hämatoporphyrin. Im Hämatoporphyrin läßt sich nun durch Erhitzen auf höhere Temperatur diese gesättigte Seitenkette in eine ungesättigte verwandeln[1]) und interessanterweise zeigt dieser monomolekulare Oxykörper ein sehr ähnliches Verhalten.

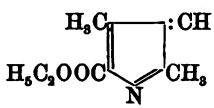
Bei der Brenzreaktion tritt heftige Wasserabspaltung ein und man erhält neben wenig Vinyl-carbäthoxypyrrol als Hauptprodukt das schön krystallisierte *dimere* 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol vom Schmelzp. 187°. Derselbe dimere Körper kann auch aus I erhalten werden, jedoch ist die Ausbeute erheblich schlechter. Ganz besonders interessant war die Einwirkung eines Überschusses von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol in Eisessig. Hier entstand 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-brompyrrol, das früher durch direkte Bromierung von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol[2]) erhalten wurde. Die Identität wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt festgestellt. Es ist also bei der Bromierung in Eisessig die ungesättigte Seitenkette abgeschlagen und durch Brom ersetzt worden, ein Verhalten, das in völliger Analogie zur Bromierungsreaktion des Hämatoporphyrins steht, bei der auch die ungesättigte Seitenkette, die Oxyvinylgruppe, durch Brom[3]) verdrängt wird. Auch II und sein Methyläther verhalten sich bei der Bromierungsreaktion analog; auch hier tritt an die Stelle der Seitenkette Brom, ein Ergebnis, das

[1]) B. 60, 2630 (1927).
[2]) A. 447, 147 (1926).
[3]) B. 60, 1861 (1927).

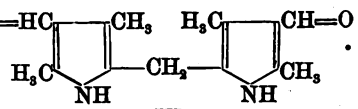
Digitized by Google

ebenso beim Tetramethyl-hämatoporphyrin-Eisensalz in gleicher Weise sich vollzieht. Hier wird der Oxyvinylrest gegen Brom ausgetauscht, während in den Methoxyäthylrest Brom substituierend eintritt. Wenn es berechtigt wäre, aus dem Bromierungsresultat eines einfachen Pyrrols auf das komplizierte Molekül des Hämatoporphyrins Schlüsse zu ziehen, so müßte man die gesättigte Seitenkette des Hämatoporphyrins anders formulieren als II, denn dort ist unter dem Einfluß von Brom Substitution in der gesättigten Seitenkette eingetreten.

Aus dem früher beschriebenen 2,4-Dimethyl-3-nitrovinyl-5-carbäthoxypyrrol haben wir mit Hilfe von methylalkoholischem Kali ein prachtvoll krystallisiertes intensiv rot gefärbtes Kaliumsalz gewonnen, dem man Konstitution III zuschreiben wird:



III



IV

Die Bromierung des Nitrovinylpyrrols ergab einen schön krystallisierenden Monobromkörper, in dem scheinbar das Brom nicht, wie wir hofften, in die α-ständige Methylgruppe eingetreten ist, denn beim stundenlangen Verkochen mit Wasser entstand kein Dipyrrylmethan, vielmehr *2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrol.* Es ist also das Ausgangsmaterial für das Nitrovinyl-pyrrol regeneriert, die Doppelbindung der Seitenkette abgespaltet worden.

Weiter wurde das *2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol*[1]) Schmelzpunkt 131° einer näheren Untersuchung unterzogen. Die Bromierung ergab einen schön krystallisierenden Monobromkörper, der zweifellos das Brom in der 5-Stellung enthält. Weitere Bromierung ergab keine erfreulichen Ergebnisse. 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol läßt sich dagegen mit Formaldehyd in ein schön krystallisiertes Methan (IV) überführen, das erste Methan, das β-Aldehydgruppen enthält.

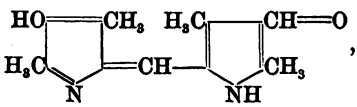
Dieses Methan gab mit Anilin ein schön krystallisiertes, sauerstofffreies Kondensationsprodukt, dessen Analysenzahlen

[1]) B. 56, 1200 (1923).

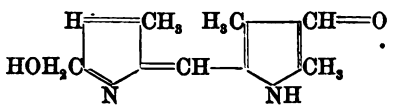
Digitized by Google

gut auf die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ stimmen, das aber nur einen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff enthält und über dessen Konstitution wir noch im Unklaren sind. Wursters Base gibt ebenfalls einen schön krystallisierenden aber unbeständigen Körper. Beide regenerieren mit verdünnten Säuren IV.

Mit Hilfe von Brom versuchten wir das Methan zum Methen zu oxydieren. Diese Reaktion gelingt primär und das nicht umkrystallisierte Produkt gibt Analysenzahlen, die auf das Bromhydrat des Methens gut stimmen. Krystallisiert man jedoch das Methenbromhydrat aus Eisessig um, wobei ein Farbenwechsel stattfindet, so werden bei der Analyse nunmehr Zahlen erhalten, welche dem um 1 C-Atom ärmeren Oxydi-pyrryl-methenbromhydrat zukommen. Die freie Base, die diesem Bromhydrat entspricht, gibt bei der Analyse auch auf den Oxykörper stimmende Werte. Ebenso erhält man aus dem Roh-Bromprodukt dieselbe freie Base. Für das zugrunde liegende sekundäre Methen halten wir deshalb eine der beiden folgenden Formeln, Va oder Vb, für möglich; weitere Untersuchungen müssen hier Entscheidung bringen.

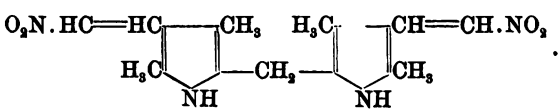


Va



Vb

2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol gibt mit *Nitromethan* einen schön krystallisierten Nitrovinylkörper, der sich mit Formaldehyd in das schön krystallisierte Nitrovinyl-Methan VI überführen läßt:

VI 

Das Methan sowie der freie Nitrovinylkörper geben mit Kaliummethylat tiefrote Färbungen. Die Abscheidung krystallisierter Kaliumsalze ist aber bis jetzt nicht gelungen. 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol kondensiert sich mit Malodinitril

Digitized by Google

zum Dicyan-vinylpyrrol, das unter dem Einfluß von konz. Alkali an der Doppelbindung gespalten wird unter Regenerierung des 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrols, ein Verhalten, das wir schon öfter bei ungesättigten Pyrrolen beobachteten. Der Dimethyl-α-aldehyd kondensiert sich mit Malodinitril zu einem analog konstituierten Körper. Das β-Malodinitril-Kondensationsprodukt gibt mit Formaldehyd das Bis-(2,4-Dimethyl-3-di-cyanvinylpyrryl)-5-methan, das als Rohprodukt analysiert werden mußte, weil es in allen organischen Lösungsmitteln außer Pyridin sich als unlöslich erwies. Nach der Analyse enthält es noch Sauerstoff. In das 2,4-Dimethyl-3-β-dicyan-vinylpyrrol läßt sich leicht der Formylrest einführen und die Spaltung des Aldehyds mit Hilfe von Lauge gibt den 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dialdehyd, der vor kurzem auf ähnlichem Wege erhalten und beschrieben wurde.[1]) Der Dialdehyd soll als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen dienen.

Im Anschluß an diese Versuche berichten wir noch über die Synthese einiger Körper, die demselben Zwecke dienen sollen, wie die eben beschriebenen Pyrrole. Diese Versuche hat Herr Kutscher durchgeführt.

In 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol wurde nach Friedel-Crafts der Chlor-propionylrest eingeführt, das Chlor ausgetauscht gegen Dimethylamino. Dieselben Umsetzungen ließen sich auch nach Einführung des Chloracetylrestes erreichen. Den Chloracetylkörper haben wir dann mit Natronlauge zur Oxacetyl-5-carbonsäure verseift, die bei der Brenzreaktion das schön krystallisierte 2,4-Dimethyl-3-oxy-acetylpyrrol gibt. Mit Formaldehyd erhält man hieraus ein schön krystallisierendes Methan.

Auf ähnlichem Wege wurde dann noch das schön krystallisierende *2,4-Dimethyl-3-methoxy-acetylpyrrol* und das *2,4-Dimethyl-3-äthoxy-acetyl-5-carbäthoxypyrrol* gewonnen. In Vorversuchen haben wir uns überzeugt, daß auch hieraus das 2,4-Dimethyl-3-äthoxy-acetylpyrrol gewinnbar ist und beide Pyrrole, Methoxy- wie Äthoxykörper lassen sich in Methane überführen.

---

[1]) **A. im Druck.**

Digitized by Google

Die meisten der hier beschriebenen Körper sind schwer zugänglich und haben viel Arbeit und Mühe gekostet. Welche davon als Ausgangsmaterialien für die Synthese des Hämins in Betracht kommen, wird die weitere systematische Untersuchung ergeben.

Versuche.

2,4-Dimethyl-3-(α-β-dibromäthyl)-5-carbäthoxypyrrol.

Durch eine Lösung von 0,2 g 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol in 200 ccm abs. Petroläther wird ein mäßig rascher trockener Strom von Bromdampf gesaugt. Nach einigen Minuten beginnt das Produkt sich als pulveriger Niederschlag abzusetzen. Nach kurzem Stehen saugt man ab und wäscht mit abs. Petroläther nach. Sternförmig vereinigte Nadeln, Schmelzp. 133°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, schwerer in Petroläther. Der Körper neigt sehr zu Bromabspaltung, was aus den Analysenzahlen hervorgeht. Die Analyse wurde mit einem nicht umkrystallisierten Präparat ausgeführt, Trocknung bei 35° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

4,296 mg Subst.: 6,105 mg CO_2, 1,805 mg H_2O. — 3,081 mg Subst.: 0,1724 ccm N (16°, 712 mm). — 3,489 mg Subst.: 3,577 mg AgBr.

$C_{11}H_{15}O_2NBr_2$	Ber.	C 37,40	H 4,28	N 3,97	Br 45,29
	Gef.	„ 38,76	„ 4,70	„ 4,59	„ 43,63.

Obigen Körper hatte bereits Herr Walach durch Behandlung des Vinylpyrrols mit Brom in CS_2 erhalten und festgestellt, daß auch beim Umkrystallisieren der volle Bromwert nicht erreicht wird. Die Brombestimmungen ergaben 43,14, 44,70 und 43,36 Proc. Br.

Bromierung von 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol mit 3 Mol Brom in Eisessig.

0,1 g Vinylpyrrol werden in wenig Eisessig gelöst und mit 2,5 ccm einer 30-proc. Brom-Eisessiglösung unter Kühlung versetzt. Nach eintägigem Stehen ist das 2,4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol besonders an den Gefäßwandungen auskrystallisiert. Man saugt ab und krystallisiert aus Chloroform-Petroläther um. Zersetzungsp. 166°; mit dem aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol gewonnenen Bromkörper keine Depression.

Digitized by Google

Die Bromierung verläuft zu etwa 15 Proc. in dieser Richtung neben erheblicher Schmierenbildung.

2,4-Dimethyl-3-(α-chloräthyl)-5-carbäthoxypyrrol (I).

Zu einer Lösung von 0,2 g 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol in möglichst wenig abs. Schwefelkohlenstoff werden 15 ccm mit trockener Salzsäure gesättigten Schwefelkohlenstoffs gegeben und das Ganze im Exsiccator verdampft. Zurück bleibt das 2,4-Dimethyl-3-chloräthylpyrrol in wohlausgebildeten plattenförmigen Krystallen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen des Dibromkörpers. Da der Körper beim Umkrystallisieren zur HCl-Abspaltung neigt, wurde er zur Analyse wie folgt bereitet:

In die Lösung von 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol in abs. Petroläther wird ein trockener Strom von HCl geleitet, von den ausfallenden Flocken abfiltriert und im Exsiccator eingeengt. Dabei scheiden sich große farblose Krystalle des 2,4-Dimethyl-3-chloräthyl-5-carbäthoxypyrrols ab, die man absaugt und mit Petroläther nachwäscht. Schmelzp. 95°. Bei 35° im Vakuum getrocknet.

4,658 mg Subst.: 10,080 mg CO_2, 2,895 mg H_2O. — 3,315 mg Subst.: 0,1901 ccm N (16°, 712 mm). — 4,239 mg Subst.: 2,097 mg AgCl.

$C_{11}H_{16}O_2NCl$	Ber.	C 57,52	H 7,03	N 6,10	Cl 15,44
	Gef.	„ 59,02	„ 6,95	„ 6,24	„ 12,24.

Auch diesen Körper hat bereits Herr Walach in Händen gehabt, dargestellt in Schwefelkohlenstoff. Bei der Analyse wurden im besten Fall 14,31 Proc. Chlor festgestellt.

2,4-Dimethyl-3-(α-methoxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrol.

0,2 g 2,4-Dimethyl-3-(α-chloräthyl)-5-carbäthoxypyrrol werden in möglichst wenig abs. Methylalkohol gelöst und mit 1 ccm einer 10-proc. Lösung von Kaliummethylat versetzt, wobei die anfangs rötliche Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Man gießt auf Eiswasser und filtriert von den ausgeschiedenen Krystallnädelchen ab. Das Methoxypyrrol wird durch Umsublimieren oder Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzp. 115°. Ausbeute 60—70 Proc. bezogen auf Vinyl-

Digitized by Google

pyrrol. Der Körper ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Wasser.

5,037 mg Subst.: 11,815 mg CO_2, 5,037 mg H_2O. — 3,811 mg Subst.: 0,2176 ccm N (13°, 719 mm).

$C_{12}H_{18}NO_3$	Ber.	C 63,96	H 8,55	N 6,22
	Gef.	„ 63,97	„ 9,06	„ 6,36.

Der Körper kann auch aus Vinylpyrrol direkt gewonnen werden, indem man es in wenig abs. Methylalkohol löst, mit überschüssiger frisch bereiteter methylalkoholischer Salzsäure versetzt und wartet, bis eine dunkelrote Färbung aufgetreten ist. Darauf wird mit NaOH unter Kühlung neutralisiert, wobei die Färbung verschwindet und der Methoxykörper amorph ausfällt. Destillieren liefert den krystallisierten Äther. Die Ausbeute ist schlechter als mit eingeschobener Isolierung des Chlorkörpers.

Versuch der Anlagerung von Methylalkohol an das Vinylpyrrol in schwefelsaurer Lösung.

0,5 g Vinylpyrrol in 30 ccm abs. Methylalkohol gelöst werden mit 0,6 ccm H_2SO_4 konz. versetzt und einen Tag im Ölbad erhitzt. Der Methylalkohol wird teilweise im Vakuum verdampft und die Flüssigkeit mit H_2O versetzt. Es fällt ein gelbbrauner amorpher Körper, aus dem eine geringe Menge einer bei 123° schmelzenden Substanz sublimiert, der nach einer Methoxylbestimmung die Formel des 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbomethoxypyrrols zukommt.

2,536 mg Subst.: 3,338 bzw. 3,458 mg AgJ. — 17,39 bzw. 18,02 Proc. OCH_3 (korr. nach Friedrich: H. **163**, 141 [1927]. Ber. 17,33 Proc. OCH_3.

Oxydation von 2,4-Dimethyl-3-(α-methoxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrol.

0,5 g Pyrrol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, dazu unter Kühlung langsam 0,8 g zerriebenes CrO_3 eingetragen. Ungeachtet der unvollkommenen Lösung desselben wurde bei 40° der Eisessig verdampft. Mit H_2O aufgenommen, fiel ein heller amorpher Körper aus. Es wurde nochmals etwas Eisessig zugesetzt, das Ganze bei 40° im Vakuum abgedampft und abermals mit Wasser versetzt. Vom Rückstand wurde abfiltriert. Aus ihm wurde in einer Ausbeute von 20 Proc. 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol sublimiert, während das Filtrat ausgeäthert wurde. Beim Abdampfen des Äthers

Digitized by Google

hinterblieb das 2,4-Dimethyl-3-carboxyl-5-carbäthoxypyrrol in sehr geringer Ausbeute. Da das Vinylpyrrol als Zwischenstufe erkannt war, wurde mit diesem die Oxydation wie folgt durchgeführt:

0,75 g Pyrrol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und 1,5 g CrO_3 in möglichst wenig Eisessig gelöst, ziemlich rasch zugegeben. Es fällt eine braune, amorphe Masse, die sich beim Schütteln allmählich löst. Der Eisessig wurde bei 40° abgedampft, der Rückstand mit H_2O aufgenommen und letzteres wieder verdampft. Beim Versetzen mit Wasser hinterblieb die 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-carbonsäure in etwa 25 Proc. Ausbeute, welche, aus Eisessig umkrystallisiert, identifiziert wurde. Schmelzp. 273°. Im Äther, mit dem das Filtrat ausgeschüttelt wurde, konnte ebenfalls noch eine geringe Menge obiger Säure isoliert werden, neben nicht krystallisierendem Öl.

Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-(α-methoxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrol bzw. seinen Oxykörper.

Die Bromierung des 2,4-Dimethyl-3-(α-methoxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrols unter denselben Bedingungen wie beim Vinylpyrrol ergab das 2,4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol, ebenso die des 2,4-Dimethyl-3-(α-oxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrols. In beiden Fällen wurde also die sauerstoffhaltige Seitenkette durch Brom verdrängt.

2,4-Dimethyl-3-(α-oxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrol (II).

Es wird eine Grignard-Lösung bereitet aus 0,6 g Magnesiumspänen, 3,6 g Jodmethyl und 15 ccm abs. Äther. Wenn sich das Magnesium gelöst hat, gibt man durch den Kühler eine Aufschlämmung von 5 g 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrol in so viel abs. Äther, daß die Masse leicht flüssig ist, langsam zu, wobei der Reaktionskolben mit Wasser gekühlt wird. Man erwärmt darauf noch 20 Minuten auf dem Wasserbad und zersetzt das Reaktionsgemisch mit gesättigter eiskalter Ammonchloridlösung. Der Äther wird abgedunstet und es hinterbleibt ein gelbliches Öl, welches beim Reiben erstarrt. Man behandelt den Rückstand zunächst mit wenig

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff, saugt ab und krystallisiert aus wenig Benzol, dem man etwas Petroläther zufügt, um. Ausbeute 80 Proc. Derbe Prismen, Schmelzp. 100,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther.

4,401 mg Subst.: 10,120 mg CO_2, 3,175 mg H_2O. — 4,943 mg Subst.: 0,3096 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N$	Ber.	C 62,51	H 8,12	N 6,63
	Gef.	„ 62,71	„ 8,08	„ 6,98.

Darstellung des Methyläthers.

0,2 g 2,4-Dimethyl-3-(α-oxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrol werden in 20 ccm abs. Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 0,1 g gepulvertem PCl_5 versetzt. Beim Schütteln auf der Maschine löst sich allmählich das letztere, alsdann wird im Exsiccator abgedampft, der Rückstand wird mit $KOCH_3$-Lösung behandelt und das Ganze auf Eiswasser gegossen. Beim Umsublimieren erhält man Methoxypyrrol, das bei 115° schmilzt und mit dem aus Vinylpyrrol durch HCl-Anlagerung usw. gewonnenen keine Depression zeigt.

Dimeres 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,5 g 2,4-Dimethyl-3-(α-oxy-äthyl)-5-carbäthoxypyrrol werden in einem Reagenzrohr vorsichtig unter Evakuieren zum Schmelzen erhitzt. Die Masse beginnt lebhaft aufzuwallen, wobei sie sich trübt und an den kühlen Teilen des Rohres sich Wasser niederschlägt. Man geht sehr vorsichtig allmählich bis 150° und läßt einige Stunden bei dieser Temperatur. Inzwischen hat sich auch 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol (monomer) in einer Menge von etwa 20 Proc. über dem Ölbadspiegel als Sublimat abgesetzt, der Bodenkörper erstarrt in strahligen Krystallen. Man krystallisiert aus Eisessig um, Prismen; Schmelzp. 187°. Mäßig löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, kaum in niedrig siedenden Solvenzien.

5,156 mg Subst.: 12,945 mg CO_2, 3,595 mg H_2O. — 3,962 mg Subst.: 0,2695 ccm N, (20°, 722 mm).

$C_{22}H_{30}O_4N_2$	Ber.	C 68,35	H 7,83	N 7,25
	Gef.	„ 68,41	„ 7,79	„ 7,51.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbest. nach Rast: 3,850 mg Subst.: 57,0 mg Campher.

Mg Ber. 386 Gef. 417 Depress.: 6,5°.

Derselbe Körper wird auch erhalten aus 2,4-Dimethyl-3-(α-chloräthyl)-5-carbäthoxypyrrol durch stundenlanges Kochen in Petroläther. Mischschmelzp. zeigt keine Depression.

Kaliumsalz des 2,4-Dimethyl-3-(β-nitrovinyl)-5-carbäthoxypyrrols (III). Eine Aufschlämmung von 2,4-Dimethyl-3-(β-nitro-vinyl)-5-carbäthoxypyrrol in abs. Methylalkohol wird mit überschüssigem 10-proc. Kaliummethylat aufgekocht. Dabei scheiden sich momentan die roten Nadeln des Kaliumsalzes ab. Das Salz ist sehr leicht hydrolisierbar, wobei das 2,4-Dimethyl-3-(β-nitro-vinyl)-5-carbäthoxypyrrol zurückerhalten wird. Schon beim Auswaschen mit abs. Methylalkohol tritt teilweise Gelbfärbung ein; da es nicht methylatfrei erhalten werden konnte, mußte eine Kaliumbestimmung unterbleiben.

Bromierung des Nitrovinyl-pyrrols.

0,5 g Pyrrol werden in 5 ccm Eisessig aufgeschlämmt. Man läßt rasch 1 ccm 10-proc. Brom–Eisessiglösung zutropfen und schüttelt, wobei sich fast alles löst. Man filtriert ab und tropft unter heftigem Schütteln in 100 ccm 5-proc. NaOH ein, wobei sich der Bromkörper in gelben Flocken abscheidet. Umkrystallisiert aus Eisessig, zeigt er einen Schmelzp. von 177°; gelbe Nadeln. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

4,521 mg Subst.: 6,955 mg CO_2, 1,755 mg H_2O. — 3,864 mg Subst.: 0,2969 ccm N (19°, 725 mm). — 3,813 mg Subst.: 2,245 mg AgBr.

$C_{11}H_{13}O_4N_2Br$	Ber.	C 41,64	H 4,13	N 8,83	Br 25,21
	Gef.	„ 41,96	„ 4,34	„ 8,57	„ 25,06.

Durch stundenlanges Verkochen mit Wasser wurde kein Methan erhalten, sondern 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrol.

2,4-Dimethyl-3-formyl-5-brompyrrol.

0,25 g 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol werden in möglichst wenig Eisessig gelöst, dazu gibt man rasch 1 ccm 10-proc. Brom–Eisessiglösung und gießt das Ganze sofort in viel Wasser. Das Brompyrrol fällt als rötlicher Niederschlag in Nadeln krystallisiert aus und wird nach dem Abpressen auf

Digitized by Google

Ton aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung 149°. Bei längerem Liegen an der Luft tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Wasser.

4,580 mg Subst.: 7,015 mg CO_2, 1,720 mg H_2O. — 3,875 mg Subst.: 0,2371 ccm N (16°, 712 mm). — 6,492 mg Subst.: 5,999 mg AgBr.

C_7H_8NOBr	Ber.	C 41,65	H 3,96	N 6,93	Br 39,57
	Gef.	„ 41,77	„ 4,20	„ 6,77	„ 39,32.

Bis-(2,4-dimethyl-3-formylpyrryl)-methan (IV).

1 g 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol wird in wenig heißem Alkohol gelöst und mit 5 ccm einer 40-proc. Formaldehydlösung versetzt. Man kocht kurz auf und stellt dann einige Stunden auf das Wasserbad. Es fällt das Methan nahezu quantitativ aus. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther nach und krystallisiert aus Pyridin-Wasser um. Schmelzp. 286°. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Pyridin.

4,492 mg Subst.: 11,455 mg CO_2, 2,910 mg H_2O. — 4,984 mg Subst.: 0,490 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{15}H_{18}O_2N_2$	Ber.	C 69,72	H 6,97	N 10,86
	Gef.	„ 69,55	„ 7,25	„ 10,94.

Kondensationsprodukt mit Anilin. 1 g des Methans werden mit 2 ccm Anilin und 15 ccm abs. Alkohol am Wasserbad so lange gekocht, bis sich das Methan gelöst hat. Man filtriert ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbad ein. Beim Erkalten und Reiben krystallisiert das Kondensationsprodukt aus. Man streicht auf Ton und krystallisiert aus Alkohol-Wasser oder Chloroform-Petroläther um. Farblose Nadeln. Schmelzp. 165°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Benzol und seinen Homologen.

Bei 40° im Vakuum konstant getrocknet 3,744 mg Subst.: 10,975 mg CO_2, 2,385 mg H_2O. — 4,040 mg Subst.: 0,4860 ccm N (17°, 713 mm).

$C_{21}H_{21}N_3$	Ber.	C 79,95	H 6,72	N 13,32
	Gef.	„ 79,95	„ 7,13	„ 13,28.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff: 0,0941 g Subst.: 7,9 ccm Gas (726 mm − 16 mm = 710 mm, 17°). Mol.-Gew. 315,19; 1,05 H.

Die Kondensation mit Wursters Base verläuft unter ähnlichen Bedingungen wie die mit Anilin (1 g Wursters Base auf 1 g Methan), jedoch muß während der Reaktion ein sauerstofffreier Stickstoffstrom durch den Kolben geleitet werden. Das Reaktionsprodukt wird aus

Digitized by Google

Benzol umkrystallisiert. Verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 145°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther. Der Körper färbt sich an der Luft rasch gelb, bei längerem Liegen rot.

2,538 mg Subst.: 0,3655 ccm N (22°, 707 mm).

$C_{23}H_{26}N_4$ Ber. N 15,63 Gef. N 15,48.

Die N-Bestimmung wurde mit einem Präparat ausgeführt, das nach der Darstellung 3 Stunden bei 50° im Vakuum getrocknet wurde. Bei längerem Erhitzen im Vakuum tritt dauernd Gewichtsabnahme ein, wobei sich der Körper unansehnlich dunkel färbt.

Aus den Kondensationsprodukten mit Anilin und Wursters Base wird durch Erwärmen mit verd. HCl das Bis-(2,4-Dimethyl-3-formyl-pyrryl)-methan zurückgewonnen.

Oxydation des Bis-(2,4-dimethyl-3-formyl-pyrryl)-methans mit Brom in Eisessig.

Man löst 0,25 g des Methans in 75 ccm Eisessig und läßt 0,5 ccm einer 30-proc. Brom-Eisessiglösung zutropfen. Nach einigem Stehen beginnt das Methenbromhydrat in Nadelbüscheln auszufallen; nach einem Tag wird abfiltriert.

Analyse des Rohprodukts: 4,049 mg Subst.: 7,945 mg CO_2, 1,960 mg H_2O. — 3,992 mg Subst.: 2,215 mg AgBr.

$C_{15}H_{17}O_2N_2Br$	Ber.	C 53,50	H 5,10	Br 23,71
	Gef.	„ 53,51	„ 5,42	„ 23,61.

Wird das Methenbromhydrat aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man blau schillernde Nadeln, deren Analyse folgende Werte gab:

4,427 mg Subst.: 8,435 mg CO_2, 1,915 mg H_2O. — 4,186 mg Subst.: 0,3136 ccm N (18°, 724 mm). — 7,999 mg Subst.: 4,583 mg AgBr.

$C_{15}H_{17}O_2N_2Br$	Ber.	C 53,50	H 5,10	N 8,34	Br 23,71
$C_{14}H_{17}O_2N_2Br$	Ber.	„ 51,68	„ 5,27	„ 8,61	„ 24,58
	Gef.	„ 51,96	„ 4,84	„ 8,38	„ 24,38.

Aus dem Rohprodukt sowohl, als aus dem umkrystallisierten Körper wurde mit Chloroform und Soda die freie Base hergestellt, die sich in beiden Fällen identisch erwies. Umkrystallisiert aus Aceton unter Einengen der Lösung erhält man braune Prismen. Sinterung bei 207°, Aufblähen unter Schwarzfärbung bei 255–260°.

Aus Rohprodukt: 3,881 mg Subst.: 9,820 mg CO_2, 2,270 mg H_2O.

Aus umkrystallisiertem Produkt: 4,677 mg Subst.: 11,785 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 3,305 mg Subst.: 0,3380 ccm N (18°, 725 mm).

Digitized by Google

$C_{15}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 70,27	H 6,30	N 10,94
$C_{14}H_{16}O_2N_2$	Ber.	„ 68,81	„ 6,61	„ 11,47
	Gef.	„ 68,72	„ 6,10	„ 11,44
		„ 69,01	„ 6,55.	

2,4-Dimethyl-3-(β-nitro-vinyl)-pyrrol.

1 g 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol wird in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst. Man gibt 0,5 ccm Nitromethan zu und einige Körnchen Methylaminchlorhydrat und Soda. Nach 2 Tagen ist das Nitrovinylpyrrol teilweise am Boden des Gefäßes auskrystallisiert, das übrige wird mit Wasser aus der Lösung ausgefällt. Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser zeigt der Körper einen Schmelzp. von 149°. Dunkelgelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Wasser. Löslich mit roter Farbe unter Salzbildung in Alkali-Hydroxyd und $KOCH_3$-Lösung.

3,071 mg Subst.: 6,523 mg CO_2, 1,650 mg H_2O. — 3,327 mg Subst.: 0,5057 ccm N (14°, 714 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$	Ber.	C 57,80	H 6,07	N 16,87
	Gef.	„ 57,78	„ 6,00	„ 16,98.

Bis-(2,4-dimethyl-3-β-nitro-vinylpyrryl)-methan (VI).

0,2 g 2,4-Dimethyl-3-(β-nitrovinyl)-pyrrol werden in 5 ccm heißer 40-proc. Formaldehydlösung aufgekocht, wobei sich das Methan in roten Nadeln sofort abscheidet. Man krystallisiert aus Pyridin-Wasser um. Der Körper ist in viel NaOH mit orangegelber, in wenig Methylat mit dunkelroter Farbe löslich. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol.

4,390 mg Subst.: 9,510 mg CO_2, 2,330 mg H_2O. — 5,144 mg Subst.: 0,7438 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_4$	Ber.	C 59,27	H 5,71	N 16,25
	Gef.	„ 59,22	„ 5,94	„ 16,12.

2,4-Dimethyl-3-(β-dicyan-vinyl)-pyrrol.

1 g 2,4-Dimethyl-3-formyl-pyrrol und 0,5 g Malondinitril werden in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst und mit einigen Körnchen Methylaminchlorhydrat und Soda versetzt. Nach 2 Tagen ist die Kondensation beendet; man fällt mit Wasser

Digitized by Google

und krystallisiert aus Alkohol-Wasser um. Ausbeute: 1 g. Schmelzp. 148°. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Wasser.

3,263 mg Subst.: 8,395 mg CO_2, 1,472 mg H_2O. — 2,276 mg Subst.: 0,5155 ccm N (20°, 716 mm).

$C_{10}H_9N_3$	Ber.	C 70,14	H 5,30	N 24,56
	Gef.	„ 70,17	„ 5,05	„ 24,86.

Beim Verkochen mit NaOH 1:1 wird 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol zurückgebildet.

2,4-Dimethyl-5-(β-dicyan-vinyl)-pyrrol.

Der Körper wird genau nach vorhergehender Vorschrift aus 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol hergestellt; gelbe Prismen; Schmelzp. 148°. Verhältnismäßig schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in Chloroform.

4,719 mg Subst.: 12,095 mg CO_2, 2,085 mg H_2O. — 3,559 mg Subst.: 0,785 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{10}H_9N_3$	Ber.	C 70,14	H 5,30	N 24,56
	Gef.	„ 69,90	„ 4,92	„ 24,66.

Beim Verkochen mit Alkali wird die Aldehydgruppe regeneriert.

Bis-(2,4-dimethyl-3-β-dicyan-vinyl-pyrryl)-methan.

Das Methan wird genau nach derselben Methode wie das Bis-(2,4-dimethyl-3-β-nitrovinyl-pyrryl)-methan gewonnen. Gelbe Nadeln. Es wurde kein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren gefunden. Mit Ausnahme von Pyridin unlöslich in allen organischen Solvenzien. Aus Pyridin wird es durch andere Lösungsmittel nur schlecht krystallisiert ausgefällt. Getrocknet bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

4,498 mg Subst.: 11,550 mg CO_2, 2,075 mg H_2O. — 4,089 mg Subst.: 0,8536 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{21}H_{18}N_6$	Ber.	C 71,15	H 5,12	N 23,73
	Gef.	„ 70,05	„ 5,16	„ 23,34.

Beim Verkochen mit Alkali wird Bis-(2,4-dimethyl-3-formylpyrryl)-methan erhalten, ebenso aus Methan VI.

2,4-Dimethyl-3-(β-dicyan-vinyl)-5-formylpyrrol.

1 g 2,4-Dimethyl-3-β-dicyan-vinylpyrrol wird in 3 ccm Chloroform und 3 ccm Äther aufgeschlämmt. Nach Zugabe

Digitized by Google

von 1 ccm Blausäure leitet man einen trockenen mäßig raschen Salzsäurestrom hindurch. Nach einigem Stehen gießt man von dem teilweise öligen Iminchlorhydrat ab, wäscht mit Äther nach und löst das Iminchlorhydrat in viel Eiswasser. Beim Aufkochen desselben fällt der Aldehyd in Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Eisessig zeigt er einen Schmelzpunkt von 207°.

Schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Eisessig.

4,132 mg Subst.: 10,070 mg CO_2, 1,750 mg H_2O. — 3,477 mg Subst.: 0,6615 ccm N (18°, 711 mm).

$C_{11}H_9N_3O$	Ber.	C 66,30	H 4,52	N 21,08
	Gef.	„ 66,40	„ 4,74	„ 20,86.

Spaltung des 2,4-Dimethyl-3-(β-dicyan-vinyl-5-formyl)-pyrrols mit Natronlauge zum 2,4-Dimethyl-3,5-diformyl-pyrrol.

Eine Lösung von 0,2 g 2,4-Dimethyl-3-(β-dicyan-vinyl-5-formyl)-pyrrol in 15 ccm 10-proc. NaOH wird allmählich auf dem Wasserbad konzentriert, bis sich unter Ammoniakentwicklung ein gelblicher Salzbrei gebildet hat. Man behandelt nach 5 Stunden mit aufgesetztem Rückflußkühler am Wasserbad und verreibt dann die Masse mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion. Nach dem Absaugen wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 165°. Mischschmelzpunkt mit dem aus 2,4-Dimethyl-3-(β-cyan-carbäthoxyvinyl-5-formyl)-pyrrol erhaltenen Produkt, welches in der Dissertation von H. Wasenegger, Techn. Hochsch. München 1927, beschrieben ist, ergab keine Depression.

2,4-Dimethyl-3(-β-chlorpropionyl)-5-carbäthoxypyrrol (Kutscher).

3,5 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler in 30 g Schwefelkohlenstoff suspendiert. — Darauf gibt man 4 g β-Chlorpropionylchlorid und 4 g frisches, fein gepulvertes Aluminiumchlorid zu. Die Reaktion setzt sofort unter starker Salzsäuregasentwicklung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich das Anlagerungsprodukt als dunkles zähes Öl ab und die überstehende

Digitized by Google

Flüssigkeit wird klar. Man erwärmt noch etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt dann unter Kühlung mit Wasser. Stürmische Reaktion. Es bleibt eine bräunlich gefärbte flockige Masse zurück, die abgesaugt und in Alkohol unter Erwärmung gelöst wird. Beim Abkühlen krystallisiert der größte Teil des Pyrrols aus, wobei die ganze Flüssigkeit erstarrt. — Absaugen und aus der Mutterlauge durch Zugabe von Wasser den Rest ausfällen. Schöne, weiße Nadeln vom Schmelzp. 138°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Alkohol. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Ausbeute 55 Proc. d. Th.

0,1432 g Subst.: 0,2929 g CO_2, 0,1664 g H_2O. — 0,1802 g Subst.: 8,7 ccm N (17°, 720 mm). — 0,1089 g Subst.: 0,0606 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_3NCl$	Ber.	C 55,9	H 6,26	N 5,43	Cl 13,76
	Gef.	„ 55,78	„ 6,5	„ 5,33	„ 13,77.

2,4-Dimethyl-3-(β-dimethylamino-acetyl)-5-carbäthoxypyrrol-chlorhydrat.

10 g 2,4-Dimethyl-3-chloracetyl-5-carbäthoxypyrrol werden in einem Rundkolben in 125 ccm abs. Alkohol unter Erwärmung gelöst und dazu 15 g einer 33-proc. abs. alkoholischen Dimethylaminlösung zugegeben. Nun kocht man etwa 2 Stunden und filtriert noch heiß In einer flachen Porzellanschale läßt man den Alkohol verdunsten. Es bleibt eine braune Masse zurück, welche man zur Entfernung der Schmieren mit Äther übergießt und nach Umrühren eine halbe Stunde stehen läßt. Dann entfernt man den Äther durch vorsichtiges Dekantieren und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol-Äther um: Schneeweißes Krystallpulver vom Schmelzp. 214°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Pyridin. Ausbeute 6 g = 50 Proc. d. Th.

3,698 mg Subst.: 7,395 mg CO_2, 2,505 mg H_2O. — 4,692 mg Subst.: 0,4008 ccm N (19°, 723 mm). — 0,2947 g Subst.: 0,1467 g AgCl.

$C_{13}H_{21}O_3N_2Cl$	Ber.	C 54,05	H 7,34	N 9,70	Cl 12,29
	Gef.	„ 54,54	„ 7,58	„ 9,50	„ 12,32.

Freie Base. Das Chlorhydrat wird in wenig Wasser gelöst und etwas verd. Natronlauge zugegeben. Die Base fällt als Öl aus, wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein wasserklares, zähes Öl, welches nur sehr langsam und schlecht krystallisiert. Schmelzpunkt 87—88°.

2,4-Dimethyl-3-(β-dimethylaminopropionyl)-5-carbäthoxypyrrol-chlorhydrat.

Man arbeitet genau nach der eben gegebenen Vorschrift. Die Schmierenbildung ist hier geringer und die Ausbeute dementsprechend

Digitized by Google

größer. In den Eigenschaften stimmt das Produkt mit dem Acetylderivat vollkommen überein. Schneeweiße Krystallmasse vom Schmelzpunkt 184°. Ausbeute 65 Proc. d. Th.

4,433 mg Subst.: 8,950 mg CO_2, 3,160 mg H_2O. — 3,553 mg Subst.: 0,305 ccm N (21°, 723 mm). — 0,1203 g Subst.: 0,0564 g AgCl.

$C_{14}H_{23}O_3N_2Cl$	Ber.	C 55,53	H 7,68	N 9,25	Cl 11,72
	Gef.	„ 55,07	„ 7,98	„ 9,48	„ 11,60.

Freie Base. Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und etwas verd. NaOH zugegeben. Die freie Base fällt als Öl aus, das schnell zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Absaugen, mit destilliertem Wasser waschen und trocknen. Feine Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Pyridin, gut löslich in Äther; Schmelzp. 78° unter vorherigem Sintern.

2,4-Dimethyl-3-(β-oxyacetyl)-5-carbonsäure.

Eine Lösung von 3 g NaOH in 100 ccm destilliertem Wasser wird zum Sieden erhitzt und dazu allmählich 5 g gepulvertes 3-Chloracetylpyrrol zugegeben. Man kocht schwach, bis sich alles gelöst hat unter Nachgießen des verdunsteten Wassers. Zuletzt wird die Lösung filtriert und erkalten lassen, dann fällt man mit möglichst wenig verd. Schwefelsäure die Carbonsäure aus, filtriert ab, wäscht gut aus und trocknet. Ausbeute theoretisch. Helles Pulver, leicht löslich in Alkohol, löslich in Pyridin und Aceton, schwer löslich in Äther. Schmelzp. 231°.

0,2053 g Subst.: 13,9 ccm N (17°, 718 mm).

$C_9H_{11}O_4N$	Ber. N 7,10	Gef. N 7,41.

2,4-Dimethyl-3-(β-oxy-acetyl)-pyrrol.

1 g gut getrocknete 3-Oxyacetyl-carbonsäure wird in ein dickwandiges Reagenzglas gefüllt, welches man soweit in ein Paraffinbad eintaucht, als es mit Carbonsäure angefüllt ist. Nun evakuiert man das Reagenzglas und heizt das Bad etwa 24 Stunden lang auf 210—230°. Das α-freie Pyrrol sublimiert an die Wände des Reagenzglases. Nach Beendigung der Reaktion wird es ausgekratzt, in kochendem Wasser gelöst und filtriert. Nach dem Erkalten krystallisiert es in schönen leicht bräunlich gefärbten Nadeln aus. Schmelzp. 148°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Pyridin, schwer in Chloroform.

Digitized by Google

Der verkohlte Rückstand wird ebenfalls mit heißem Wasser aufgekocht, woraus dann weiteres Pyrrol auskrystallisiert. Die Mutterlaugen läßt man eindunsten und gewinnt so noch etwas Pyrrol. Ausbeute = 30 Proc. d. Th.

4,124 mg Subst.: 9,490 mg CO_2, 2,740 mg H_2O. — 4,125 mg Subst.: 0,354 ccm N (20°, 713 mm).

$C_6H_{11}O_2N$	Ber.	C 62,75	H 7,20	N 9,15
	Gef.	„ 62,76	„ 7,40	„ 9,41.

Bis-(2,4-dimethyl-3-β-oxyacetylpyrryl)-methan.

1 g 3-Oxyacetylpyrrol wird in nicht zu viel Alkohol gelöst und 3 ccm einer wäßrigen 40-proc. Formaldehydlösung zugegeben. Nun bringt man an einem Glasstab einen Tropfen konz. HCl in die Flüssigkeit, reibt an der Gefäßwand und läßt stehen. Nach einiger Zeit fällt ein fein krystallisierter Körper aus, der nach dem Trocknen bei 252° unter vorherigem Sintern schmilzt. Das Methan ist sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, gut löslich in heißem Eisessig, leicht löslich in heißem Pyridin, woraus es auch umkrystallisiert wird.

4,661 mg Subst.: 10,930 mg CO_2, 2,925 mg H_2O. — 3,169 mg Subst.: 0,258 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{17}H_{22}O_4N_2$	Ber.	C 64,11	H 6,97	N 8,80
	Gef.	„ 63,96	„ 7,02	„ 9,03.

2,4-Dimethyl-3-(β-methoxyacetyl)-pyrrol.

1 g gut getrocknete 3-Methoxyacetyl-carbonsäure wird in ein Reagenzglas gefüllt, welches man in ein Paraffinbad eintaucht. Nun evakuiert man das Reagenzglas und heizt das Bad auf 170°. Das α-freie Pyrrol sublimiert zum Teil an den Wänden des Reagenzglases, während die sich am Boden befindliche Carbonsäure nach etwa $^3/_4$ Stunden aufbläht und schmilzt. Nachdem sie völlig geschmolzen ist, hält man die Temperatur noch etwa 15 Minuten auf 170°, nimmt dann das Reagenzglas aus dem Paraffinbad und läßt erkalten. Jetzt erst hebt man das Vakuum auf und kocht die erstarrte Masse mit destilliertem Wasser. Das Pyrrol löst sich vollständig auf und wird filtriert. Nun kühlt man gut mit fließendem Wasser. Nach einigem Reiben fällt das Pyrrol aus. Schmelzp. 127°. Ausbeute 65 Proc. d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Äther, ebenso in heißem, unlöslich in kaltem Wasser.

4,787 mg Subst.: 11,290 mg CO_2, 3,420 mg H_2O. — 3,615 mg Subst.: 0,286 ccm N (21°, 716 mm).

$C_9H_{13}O_2N$	Ber.	C 64,62	H 7,84	N 8,38
	Gef.	„ 64,32	„ 7,99	„ 8,65.

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-3-äthoxyacetyl-5-carbäthoxypyrrol.

Man arbeitet genau nach der Vorschrift für das 2,4-Dimethyl-3-methoxyacetyl-5-carbäthoxypyrrol. Der erhaltene Körper ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser kommt das Pyrrol flüssig heraus. Nach Reiben mit dem Glasstab ballt es sich zu schmierigen Flocken zusammen. Man löst unter Erwärmen in nicht zu viel Essigester und läßt stehen. Schöne farblose Rhomboeder. Schmelzp. 113 bis 114° unter vorherigem Sintern. Ausbeute quantitativ.

4,643 mg Subst.: 10,480 mg CO_2, 3,11 mg H_2O. — 4,051 mg Subst.: 0,205 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{13}H_{19}O_4N$	Ber.	C 61,62	H 7,56	N 5,53
	Gef.	„ 61,56	„ 7,50	„ 5,68.

(Geschlossen am 7. Mai 1928.)

Digitized by Google

Über Inulin.

(Sechste Mitteilung[1]).

von *H. Pringsheim* und *I. Fellner.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 23. März 1928.)

Am Inulin wurde vor sieben Jahren zum ersten Male der Versuch gemacht, das Molekulargewicht eines komplexen Polysaccharides auf dem Umweg über das Acetat zu bestimmen; die Identifizierung des nach der Verseifung des Acetates zurückgewonnenen Kohlehydrates mit dem natürlichen Inulin durch Röntgenspektroskopie[2]) und Übereinstimmung der Kinetik bei der fermentativen Spaltung durch das gleiche Pilzenzym[3]) kann als gelungen bezeichnet werden, die Ermittlung der Molekulargröße des Inulinacetates ist jedoch noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Die ersten Bestimmungen wurden von der damals üblichen Annahme beeinflußt, daß für ein natürliches Polysaccharid nur ein großes Molekulargewicht in Frage käme, weshalb relativ hohe Konzentrationen des zur Bestimmung der Gefrierpunktsdepression verwandten Acetates von über 3 Proc. in Eisessig, Phenol und Naphtalin angewandt wurden;[4]) ebenso verfuhren wir, als wir eine Kontrolle der kryoskopischen Bestimmung durch isotherme Destillation nach der Barger-Rastschen Methode ausführten.[5]) In allen Fällen ermittelten wir ein auf neun Fructosereste stimmendes Molgewicht in guter Übereinstimmung mit den von Karrer[6]) am Dimethyl- und Trimethyl-Inulin bei ähnlichen Konzentrationen in Phenol gefundenen Werten. Auch ein in Glycerin bis 170° erhitztes Inulin gestattete uns in Wasser die Kryoskopie mit dem gleichen Ergebnis.[7])

[1]) Fünfte Mitteilung H. **153**, 138 (1926).
[2]) B. **54**, 1281, und zwar 1283 (1921).
[3]) H. **153**, 138, und zwar 142 (1926). [4]) B. **54**, 1281 (1921).
[5]) B. **55**, 1409 (1922). [6]) Helv. **4**, 249 (1921).
[7]) H. **133**, 80, und zwar 86 (1924).

Digitized by Google

Inzwischen hat man jedoch gelernt, daß die komplexen Polysaccharide und ihre Derivate große Neigung zur Molekularassoziation zeigen, die besonders mit wachsender Konzentration ansteigt. In verdünnten Lösungen wird die Assoziation zurückgedrängt, und die in echter Lösung frei beweglichen Moleküle werden zahlreicher. Dementsprechend fanden Bergmann und Knehe[1]) beim Inulinacetat in Eisessig bei Konzentrationen von 0,4—1,6 Proc. auf ein dimeres Acetat gut stimmende Zahlen, weshalb Bergmann das Inulin endgültig und in Übereinstimmung mit den an dem freien Polysaccharid in flüssigem Ammoniak ermittelten Werten[2]) als ein Difructoseanhydrid erklärte.[3]) Wir haben diese Bestimmungen schon vor einem Jahre wiederholt und bestätigt, gleichgültig ob man das Acetat nach unsrer ursprünglichen Vorschrift durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade oder nach der Bergmannschen Modifikation mit mehr Essigsäureanhydrid plus Pyridin bei 37° während 1—2 Tagen gewinnt. Die Entwicklung ist jedoch auch bei dieser Feststellung nicht stehen geblieben: Hess[4]) (mit Stahn) gibt im vergangenen Jahre an, daß sich das Inulinacetat in noch verdünnteren Lösungen in Eisessig bis zum Fructoseanhydridacetat aufteilen lasse, und Bergmann[5]) hat ihm hierin beistimmen müssen, wenn auch zwischen beiden Forschern in der Frage der Reassoziation noch gewichtige Divergenzen herrschen, die Pictet[6]) und Josephson[7]) in eine Zweifelstellung gegenüber der Auffassung des Inulins als Anhydrofructose versetzen.

Wir selbst haben den Versuch gemacht, das Problem durch die von uns schon mit Erfolg an der Cellulose[8]), am Lichenin[9]) und am Salep-Mannan[10]) angewandte Methode der

---

[1]) A. **449**, 301 (1926).
[2]) L. Schmid u. B. Becker, B. **58**, 1968 (1925); H. Reihlen u. R. Th. Nestle, B. **59**, 1159 (1926).
[3]) B. **59**, 2972, und zwar 2979 (1926).
[4]) A. **455**, 106 (1927).
[5]) A. **458**, 93 (1927).
[6]) Helv. **11**, 215 (1928).
[7]) H. **174**, 179 (1928).
[8]) A. **448**, 163 (1926).
[9]) A. **450**, 255 (1926).
[10]) A. **460**, 32 (1928).

Digitized by Google

Hitzedesaggregation der Polysaccharidacetate in indifferenten Lösungsmitteln bei hoher Temperatur zu fördern. Das Inulinacetat wurde einer stufenweisen Erhitzung in Tetralin bei Überdruck unterzogen, da Naphtalin beim Siedepunkt keinen Abbau bis zu einem in kaltem Wasser leicht löslichen Verseifungsprodukt bewirkt. Unsre Erfahrungen haben uns darüber belehrt, daß die Druckerhitzung im Schüttelbombenofen keine richtige Temperaturmessung gestattet, weil offenbar einseitige Überhitzung an dem der Flamme zugekehrten Teil des Bombenrohres erfolgt, wodurch gleichzeitig vorzeitige Zersetzung einsetzt. Dies muß vor allem vermieden werden, da erfahrungsgemäß erst nahe am Zersetzungspunkt die stärkste Teilchenverkleinerung, die wir bei Cellulose, Lichenin und Mannan mit der Hexoseanhydridstufe erreicht haben, erzwungen werden kann. Wir benutzten daher zuerst eine im Ölbad rotierende Druckflasche und konstruierten uns, als der Druck für sie zu groß wurde, eine kleine verschraubbare Stahlbombe, die wir während der Erhitzungsoperation in einem besonders hochsiedenden Mineralöl in Umdrehung hielten, um das erst in der Hitze in Tetralin lösliche Inulinacetat nicht der Gefahr der Zersetzung an den Gefäßwandungen vor Beginn der Reaktion auszusetzen. Die Temperatur kontrollierten wir durch ein in der Bombe befindliches Maximalthermometer.

Nach den üblichen Reinigungsoperationen des abgebauten Acetates (vgl. Versuchsteil) versuchten wir den Grad des Abbaus zunächst wieder durch die Viscosimetrie zu ermitteln: zu unserer Verwunderung fanden wir aber kein Lösungsmittel, in dem im Ostwaldschen Viscosimeter bei 30° und 60° überhaupt ein brauchbarer Unterschied in der Durchlaufszeit zwischen reinem Lösungsmittel und $^3/_4$ bis 1,9-proc. Inulinacetatlösung festzustellen war. Wir versuchten Tetrachloräthan, Essigester, Benzol, Toluol und Mischungen von Benzol-Amylalkohol 2:1 und 1:1, die das Acetat noch in Lösung hielten. Aus dieser bei Polysacchariden bisher nicht beobachteten Erscheinung zogen wir den Schluß, daß das Inulin einen vergleichsweise niedrigen Ballungszustand aufweist. Er wird gestützt durch die

Digitized by Google

Beobachtung, daß auch bis 4-proc. Inulinlösungen keine relative Viscosität zeigen, und vor allen Dingen dadurch, daß Inulin in Wasser eine ablesbare Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung hervorruft, die in Übereinstimmung sein Molargewicht etwa einem siebenfach aggregierten Fructoseanhydrid gleichsetzt.

Bergmann gibt an[1]), daß Inulinacetat in Phenol bis zur Hexosanstufe aufgeteilt wird. In $^1/_2$-proc. Lösung ist die Dispergierung jedoch wesentlich schwächer als in Eisessig; wir versuchten daher, bei dieser Konzentration den Einfluß der stufenweisen Erhitzung zu verfolgen, doch wurden die Ergebnisse unserer kryoskopischen Messungsreihen durch Ausfälle unterbrochen, die unser Vertrauen erschütterten. Wir lasen nachher, daß es Bergmann ebenso gegangen ist.[2])

Ganz anders wurde die Lage, als wir die verseiften Acetate der Kryoskopie in Wasser unterzogen. Der niedrige Ballungszustand des Inulins bringt es offenbar mit sich, daß sich die übermolekularen Kräfte durch Erhitzung irreversibel schädigen lassen; infolgedessen tritt in wäßriger Lösung keine Aggregation mehr ein, und die Molekulargewichtsbestimmung wird zu der bei anderen Körperklassen leicht ausführbaren Operation.

Wie nachstehende Tabelle zeigt, beobachteten wir ein sprunghaftes Abfallen der Teilchengrößen, die nur durch

				Inulinacetat erhitzt auf:							
				250°		260°		290°			
Inulin				Verseifte Acetate.							
Ebullioskopisch		Kryoskopisch		Kryoskopisch				Kryoskopisch		Ebullioskopisch	
Konz. Proc.	Mol.-gew.	Konz. Proc.	Mol.-gew.	Konz. Proc.	Mol.-gew.	Konz. Proc.	Mol.-gew.	Konz. Proc.	Mol.-gew.	Konz. Proc.	Mol.-gew.
0,8	1091	1,1	1172	0,6	576	0,8	457	0,6	339	0,65	331
1,6	1038	—	—	0,9	635	1,36	461	1,7	316	1,9	329
$7 \times C_6H_{10}O_5 = 1134$				$4 \times C_6H_{10}O_5 = 648$		$3 \times C_6H_{10}O_5 = 486$		$2 \times C_6H_{10}O_5 = 324$			

[1]) A. 458, 93 (1928). [2]) A. 458, 93, und zwar 94 (1927).

Digitized by Google

bevorzugte Aggregationsstufen, 4 mal, 3 mal, 2 mal $C_6H_{10}O_5$ verursacht sein können, wie wir das in so schöner Weise bei den krystallisierten Polyamylosen verwirklicht finden.[1])

Schließlich hält die Teilchenzerschlagung bei der Disaccharidstufe an, und bemerkenswerter Weise ließ sich auch in *siedendem* Wasser, wie beim Inulin, keine weitere Aufteilung erzwingen, während z. B. in dem von uns früher beschriebenen Falle des Lichosans[2]) bei höherer Temperatur eine Zurückdrängung der Aggregation bis zur Hexosanstufe gelang.

Die Teilchenverkleinerung geht ohne Änderung der spezifischen Drehung der Acetate oder auch der Inulane vor sich, worin wir, wie in früheren Fällen[3]), einen Beweis für die Erhaltung der Strukturmolekel des Inulins unter alleiniger Beeinflussung der Molekularvalenzen, die die Asymmetriezentren nicht berühren, sehen. Zur weiteren Stütze dieser für unsere Anschauung vom Bau hochmolekularer Polysaccharide grundlegenden Auffassung haben wir unser Inulin und sein niedrigst molekulares Desaggregationsprodukt wieder der Spaltung durch die Pilz-Inulinase unterworfen; in einer Versuchsreihe bis zur 21-proc. Spaltung und in einer zweiten zwischen 48- und 80-proc. Fructosebildung beobachteten wir den gleichen, vom Ballungszustand unabhängigen, parallelen kinetischen Spaltungsverlauf, ein Beweis für die konstitutionelle Gleichheit der Substrate gegenüber demselben spezifischen Ferment.

Versuchsteil.

Inulinacetat.

I. Erhalten durch Acetylieren nach der Vorschrift von Pringsheim[4]) und gereinigt durch Umlösen aus drei Teilen eines Gemisches von Methylalkohol–Eisessig (3 : 1). Präparat I.

II. Acetyliert wie I. und gereinigt durch mehrfaches Umlösen aus der 10 fachen Menge Methylalkohol. Präparat II.

III. Erhalten durch Acetylieren nach der Vorschrift von Bergmann[5]) und gereinigt wie I. Präparat III.

IV. Acetyliert wie III. und gereinigt wie II. Präparat IV.

[1]) H. Pringsheim u. P. Meyersohn, B. 60, 1709 (1927).
[2]) A. 450, 255 (1926).
[3]) B. 59, 3008 (1926).
[4]) B. 54, 1281 (1921).
[5]) A. 149, 302 (1926).

Digitized by Google

Optische Drehungen (in Eisessig).

I. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -1{,}38^0) : (0{,}5 \cdot 0{,}3251) = -42{,}4^0$.
II. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}56^0) : (0{,}5 \cdot 0{,}1435) = -39{,}0^0$.
III. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -1{,}22^0) : (1{,}0 \cdot 0{,}1553) = -39{,}3^0$.
IV. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}52^0) : (0{,}5 \cdot 0{,}1241) = -41{,}9^0$.

Molekulargewichtsbestimmungen.

	Substanz (g)	Eisessig (g)	Konzentr. (Proc.)	Depression (°)	Mol.-Gew.
I.	0,6102	21	2,6	0,043	2585
	0,7932	21	3,8	0,055	2693
	0,1502	20	0,8	0,057	514
	0,3272	20	1,6	0,135	651
IV.	0,7350	21	3,5	0,051	2677
	0,0840	21	0,4	0,036	435
		Phenol (g)			
II.	0,2081	20	0,9	0,047	1575
	0,0905	20	0,5	0,023	1416

Inulin.

Optische Bestimmung (in Wasser).

$[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}36^0) : 0{,}5 \cdot 0{,}1085) = -33{,}2^0$.

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz (g)	Wasser (g)	Konzentr. (Proc.)	Depression (°)	Mol.-Gew.
		Kryoskopie [1])		
0,0880	10	0,8	0,015	1091
0,1675	10	1,7	0,030	1038
		Ebullioskopie		
0,2254	20	1,1	0,005	1172

[1]) Das Inulin wurde in heißem Wasser gelöst und die Bestimmung nach dem Erkalten mit der klaren Lösung ausgeführt.

Digitized by Google

Die Hitzedesaggregation des Inulinacetates.

A. Als Inulinacetat wurde Präparat II benutzt. 2 g Acetat übergossen wir in einer gläsernen Druckflasche von 200 ccm Inhalt mit 40 g Tetralin, befestigten die mit einem Patentverschluß verschlossene Flasche an der senkrechten Führung einer elektrischen Turbine und versenkten sie in ein Ölbad.[1]) Sobald das Öl dünnflüssig geworden war, versetzten wir die Druckflasche in Umdrehung, erhitzten auf 250° und hielten 40 Minuten lang auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten heberten wir das Tetralin ab, wuschen die Substanz mit Petroläther, spülten sie damit auf eine Nutsche und lösten sie in Essigester. In der Lösung wurde die Substanz mit Carboraffin entfärbt, die Hauptmenge des Essigesters durch Abdestillieren entfernt und das Acetat aus der konzentrierten Essigesterlösung mit Petroläther gefällt. Diese Reinigung wurde fortgesetzt, bis die Substanz weiß war. Präparat A.

B. Die an Stelle der Druckflasche verwendete kleine zylindrische Stahlbombe hatte eine Höhe von 12 cm, einen Durchmesser von 6 cm und eine Wandstärke von 1 cm. Sie war durch eine aufschraubbare Kappe verschlossen, welche mit einem Kupferring gedichtet wurde. Die Bombe wurde wie die Druckflasche an der Turbine befestigt und im Ölbade gedreht. Die Temperatur hielten wir eine halbe Stunde auf 260° und nahmen die Reinigung wie bei A vor. Präparat B.

C. Hergestellt wie B bei 290°. Präparat C.

Optische Drehungen (in Eisessig).

A. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}41^0) : (0{,}5 \cdot 0{,}1024) = -40^0$.
B. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}46^0) : (0{,}5 \cdot 0{,}1129) = -40{,}7^0$.
C. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}32^0) : (0{,}5 \cdot 0{,}0813) = -39{,}3^0$.

Verseifungsprodukte von A, B und C.

Die Verseifung wurde in der üblichen Weise mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen.[2]) Gegebenenfalls

[1]) Als Öl verwandten wir das von der Deutsch-Amerikanischen Petroleumgesellschaft bezogene Heißdampfzylinderöl „LL", das, ohne zu qualmen, auf 300° erhitzt werden kann.

[2]) B. 54, 1281 und zwar 1286 (1921).

Digitized by Google

wurden die Präparate noch durch Kochen mit Carboraffin in wäßriger Lösung entfärbt und dann aus nicht zu konzentrierter Lösung mit absolutem Alkohol ausgefällt. Präparate: A.V., B.V., C.V.

Elementaranalysen.

A.V. ($C_6H_{10}O_5$): 2,831 mg Subst.: 4,638 mg CO_2, 1,564 mg H_2O.
0,045 mg Asche
= 44,68 % C 6,18 % H.

B.V. ($C_6H_{10}O_5.H_2O$)[1]: 2,238 mg Subst.: 3,268 mg CO_2, 1,394 mg H_2O.
= 39,82 % C 6,97 % H.

C.V. ($C_6H_{10}O_5.H_2O$)[1]: 2,659 mg Subst.: 3,904 mg CO_2, 1,632 mg H_2O.
= 40,04 % C 6,87 % H.

Optische Drehungen (in Wasser).

A.V. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}60^\circ) : (0{,}5 \cdot 0{,}1918) = -31{,}2^\circ$.

B.V. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}27^\circ) : (0{,}5 \cdot 0{,}0842) = -32{,}0^\circ$.

C.V. $[\alpha]_D^{20} = (5 \cdot -0{,}37^\circ) : (1{,}0 \cdot 0{,}0584) = -31{,}6^\circ$.

Molekulargewichtsbestimmungen (in Wasser).

Substanz (g)	Wasser (g)	Konzentr. (Proc.)	Depression (°)	Mol.-Gew.
		Kryoskopie		
A.V. 0,0620	10	0,6	0,015	576
A.V. 0,0991	10	0,9	0,029	635
B.V. 0,0823	10	0,8	0,035	437
B.V. 0,1363	10	1,3	0,055	461
C.V. 0,0646	10	0,6	0,040	300
C.V. 0,0637	10	0,6	0,035	339
C.V. 0,1697	10	1,7	0,100	316
		Ebullioskopie		
C.V. 0,1350	20	0,65	0,010	331
C.V. 0,3796	20	1,90	0,030	329

Fermentspaltungsversuch.

Zur Gewinnung der Pilz-Inulinase züchteten wir Penicillium glaucum auf 10 Erlenmeyerkolben, die mit Rohr-

[1]) Lufttrocken.

Digitized by Google

zuckernährlösung beschickt waren, bis zum Optimum des Fermentgehaltes der Mycelien am 22. Tage[1]) und gewannen die Fermentlösung wie früher durch Extraktion der mit Seesand zerriebenen Pilzmycelien durch Pufferlösung ($p_H = 3{,}8$). Ferment α wurde aus 5 Kolben in Fischblasen und Ferment β aus 5 Kolben im rotierenden Pergamentpapiersack dialysiert.

40 ccm einer 1-proc. Inulin- bzw. Inulan-(C.V.)-Lösung. 40 ccm Fermentlösung. 10 ccm Citratpuffer ($p_H = 3{,}8$).

Die Temperatur betrug 37°. Zur Bestimmung wurden 20 bzw. 10 ccm in 1-proc. Sodalösung einpipettiert und nach Bertrand titriert.

Nach Stunden	Ferment α Spaltung in Proc. Fructose		Ferment β Spaltung in Proc. Fructose	
	Inulin	Inulan	Inulin	Inulan
48	4,50	5,06	51,75	50,18
72	—	—	64,13	62,55
96	8,91	8,91	70,20	71,33
120	12,69	11,97	76,73	76,05
144	15,71	16,47	79,88	78,53
168	18,90	18,23	80,55	79,43
192	20,84	21,19	—	—

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

[1]) Vgl. H. 133, 80, und zwar 83 (1924); 153, 138 (1926).

Digitized by Google

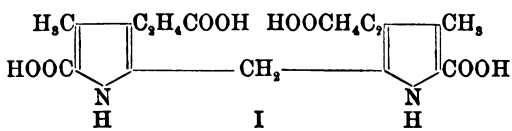
[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 28. März 1928.)

Synthesen der Opso- und Hämopyrrolcarbonsäure. Neue Synthese von Koproporphyrin. II[1]

von *H. Fischer* und *W. Lamatsch.*

1926[2]) wurde die Opsopyrrolcarbonsäure als Baustein des Blutfarbstoffs aufgefunden und mit ihr eine Reihe von Synthesen durchgeführt. Vor kurzem[3]) wurde dann über die Synthese der Säure berichtet. Als Ausgangsmaterial wurde das Bis-(4-methyl-5-carbonsäure-3-propionsäurepyrryl)-methan I benützt, das bei der Decarboxylierung in schlechter



I

Ausbeute neben Porphyrin die Opsopyrrolcarbonsäure gab. Für die präparative Gewinnung hatte diese Methode keine Bedeutung.

Wir versuchten dann eine neue Synthese auszuarbeiten ausgehend von der Dicarbäthoxyverbindung obiger Methandicarbonsäure, die bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff die gewünschte Säure neben Kryptopyrrolcarbonsäure geben mußte. In der Tat ging die Reaktion in diesem Sinne vor sich, aber auch diese Methode war präparativ nicht erfreulich, denn, wie leicht einzusehen ist, entsteht neben Opsopyrrolcarbonsäure genau soviel Kryptopyrrolcarbonsäure, dazu werden noch die beiden „schweren Carbäthoxyreste" abgespalten. Wir übertrugen deshalb das mit

[1]) XVII. Mitteilung über Porphyrinsynthesen.

[2]) H. Fischer u. A. Treibs, A. 450, 132 (1926).

[3]) H. Fischer u. Andersag, A. 450, 215 (1926); vgl. auch H. Fischer und Wasenegger, A. (im Druck).

Digitized by Google

den Herren Sturm und Friedrich ausgearbeitete Sulfurylchloridverfahren auf die carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure. Diese Säure ist in den letzten Jahren ein bequemes Ausgangsmaterial geworden. Der Aldehyd des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrols läßt sich in Ansätzen von 200 g ohne weiteres bewältigen, auch die Überführung in die Acrylsäure und Propionsäure geht gut in großem Maßstab. Während beim carbäthoxylierten Kryptopyrrol die Sulfurylchloridreaktion glatt gelingt, verläuft sie hier unbefriedigend, in sehr guter Ausbeute jedoch, sowie man den Bromkörper der carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure verwendet, der zur weiteren Charakterisierung noch in die gut krystallisierende Äthoxyverbindung vom Schmelzpunkt 152° übergeführt wurde. Der Mischschmelzpunkt mit carbäthoxylierter Kryptopyrrolcarbonsäure (Schmelzpunkt 157°) ergab eine Depression von 20°. Der Bromkörper reagiert mit 3 Mol Sulfurylchlorid zu einem krystallisierten Chlorkörper, den wir nicht näher untersucht haben, sondern sofort mit wenig Wasser verkochten. So entsteht mit etwa 90 Proc. Ausbeute die bei 243° schmelzende 4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäure-2-pyrrolcarbonsäure. Aus ihr läßt sich durch Brenzreaktion die Monocarbäthoxyopsopyrrolcarbonsäure gewinnen. Durch Verseifung läßt die Carbäthoxycarbonsäure sich leicht in die Dicarbonsäure überführen, die bei 224—226° schmilzt und sich durch außerordentliche Stabilität auszeichnet. Aus dieser Dicarbonsäure ist dann die Opsopyrrolcarbonsäure durch Sublimation im Vakuum erhältlich oder besser noch durch Behandlung der 4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäurepyrrolcarbonsäure mit Natronlauge im Autoklaven bei 175—180°. Die Veresterung ist bis jetzt mißlungen, die Behandlung mit Natriumnitrit führt nicht zum Oxim der Kryptopyrrolcarbonsäure, sondern sofort zu Hämatinsäure. Die Opsopyrrolcarbonsäure wurde früher schon mit Treibs[1]) in den Aldehyd umgewandelt und von hier aus durch Reduktion nach Wolff-Kishner die Synthese der Hämopyrrolcarbon-

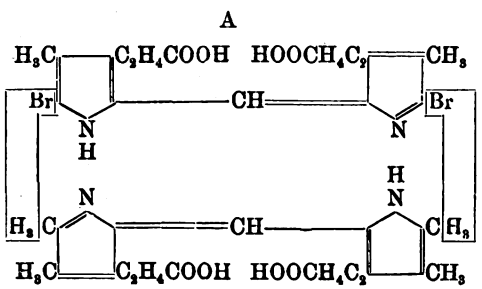
[1]) B. 60, 379 (1927).

Digitized by Google

säure durchgeführt. Die Darstellung des Aldehyds mißlingt nun leicht, wenn man größere Ansätze wie 1 g verarbeitet, die Ausbeute war maximal 50 Proc. Da wir aber die Hämopyrrolcarbonsäure präparativ für weitere Synthesen in großen Mengen benötigen, wurde das angegebene Verfahren modifiziert, so daß die Gewinnung auch in großem Maßstab möglich ist. Wie schon früher gefunden, besteht die Hauptschwierigkeit bei der Gewinnung des Aldehyds in der Verseifung des salzsauren Imins, das als Zwischenprodukt bei der „Blausäuresynthese" auftritt. Wir haben deshalb nicht den Aldehyd, sondern das Imin für die Reduktion nach Wolff-Kishner benützt. Die Hämopyrrolcarbonsäure entsteht so in guter Ausbeute und ist nun in beliebigen Mengen zugänglich, wie wir sie für weitere Porphyrinsynthesen brauchen. Den Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd haben wir dann weiter angewandt zur Kuppelung mit einer Reihe von trialkylierten Pyrrolen, wodurch Methene mit einer freien Methingruppe erzeugt werden. Diese lassen sich unter dem Einfluß von Eisessig–Bromwasserstoff oder nach der Bromierung in der Bernsteinsäureschmelze leicht in Porphyrin überführen. Auf diese Synthesen gehen wir später des näheren ein und berichten hier nur über zwei neue Synthesen des Koproporphyrins II.

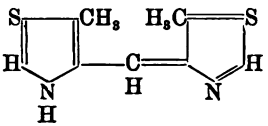
Koproporphyrin II wurde zuerst mit Andersag synthetisch aus der Methandicarbonsäure I erhalten und wir gewannen es dann zum zweiten Male (mit Lamatsch) über den Dibromkörper aus obiger Methandicarbonsäure (II) und dem Methen der Hämopyrrolcarbonsäure in der Bernsteinsäureschmelze. In beiden Fällen wurde dasselbe Kopro-

II



Digitized by Google

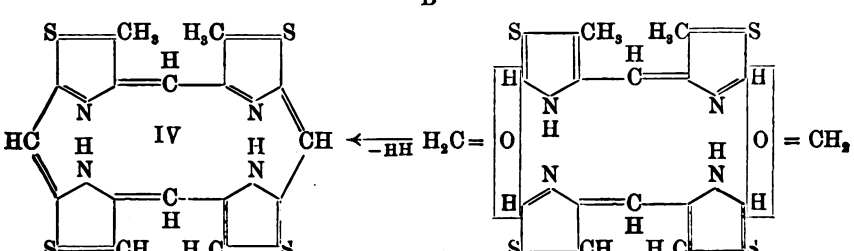
porphyrin erhalten und die zuletzt angegebene Synthese muß sich nach dem Schema A auf Seite 242 vollziehen. Nachdem Opsopyrrolcarbonsäure nun in beliebiger Menge zur Verfügung steht, war das in kleinem Maßstab gewonnene Methen der Opsopyrrolcarbonsäure[1]) leicht zugänglich, von dem wir seinerzeit schon festgestellt hatten, daß es mit Ameisensäure kein Porphyrin gab, wohl aber mit Formaldehyd. Nach der schon öfter angegebenen Regel[2]) muß diesem Methen die Konstitution III zukommen und

III  (S=CH_2CH_2COOH)

wir bewiesen sie durch Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff, die Opsopyrrolcarbonsäure und Hämopyrrolcarbonsäure ergab. Würde dem Methen die isomere Konstitution mit der abwechselnden Reihenfolge von Propionsäurerest (S) und Methylgruppe zukommen, so müßte neben Opsopyrrolcarbonsäure ein Gemisch von Krypto- und Hämopyrrolcarbonsäure auftreten; das war aber nicht der Fall, es entstand nur Hämopyrrolcarbonsäure.

Das Methen gab nun in der Tat mit Ameisensäure kein Porphyrin, dagegen entstand mit Formaldehyd reines Koproporphyrin II, ohne daß Zwischenprodukte isolierbar waren.

B



Diese Synthese läßt sich nur deuten im Sinne des Schemas II, nach dem Koproporphyrin II die Formel IV zukommen muß. Wollte man die indigoide Formulierung aufrecht er-

[1]) B. 60, 379 (1927). [2]) A. 458, 124 (1927).

Digitized by Google

halten, so würde man nach Schema A und nach Schema B zu verschiedenen Porphyrinen kommen, denn wenn man sich die nach Schema B sich vollziehende Synthese indigoid vorstellt, so müssen die Propionsäurereste benachbart der C=C-Bindung stehen, d. h. innen, während bei der Synthese nach Schema A indigoid die Methylgruppen nach innen kommen und die Propionsäurereste nach außen. Das Experiment zeigt aber, daß beide Porphyrine identisch sind und hiernach kann nur die Formulierung mit 4 Methingruppen in Betracht kommen, wie dies übrigens schon aus den Synthesen nach Schema A[1]) an sich hervorging.

Wir haben dann zur Sicherheit noch das Opsopyrrolcarbonsäure-methen sowie seinen Dibromkörper in der Bernsteinsäureschmelze mit dem 2 fach bromierten Methen aus der Kryptopyrrolcarbonsäure umgesetzt und auch hier wiederum Koproporphyrin II identifiziert als Ester vom Schmelzp. 288°. Hiernach dürfte wohl an der Richtigkeit der vorhandenen 4 Methingruppen kein Zweifel mehr sein. Das oben erwähnte Methen der Opsopyrrolcarbonsäure haben wir seinerzeit[2]) aus dem Aldehyd der Opsopyrrolcarbonsäure durch Verkochen mit konz. HCl erhalten und bei der Porphyrinsynthese mit Formaldehyd haben wir als Nebenprodukt ein Porphyrin erhalten, das mit 0,03-proc. HCl extrahierbar war und dessen Ätherspektrum gegen Koproporphyrin um 4 $\mu\mu$ gegen Rot verschoben war. Dieses hatten wir bei den beiden oben beschriebenen Synthesen als Nebenprodukt nicht beobachtet, deshalb wurde nochmals das Methen aus dem Aldehyd der Opsopyrrolcarbonsäure mit Hilfe von Chlorwasserstoff gewonnen und mit Formaldehyd zum Porphyrin umgesetzt. Wieder entstand Koproporphyrin II vom Schmelzp. 287°. Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Das Porphyrin mit dem verschobenen Spektrum ist hier nicht aufgetreten.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle ergebenster Dank für die uns zur

---

[1]) A. 452, 268 (1927). [2]) B. 60, 379 (1927).

Digitized by Google

Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mittel zum Ausdruck gebracht.

Versuche.

Bei der Bromierung der carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure[1]) empfiehlt es sich nicht, über Mengen von 6 g hinauszugehen. Aus den Mutterlaugen scheidet sich, wie schon früher mitgeteilt, ein schön krystallisierter bromfreier Körper aus, der nach einer Untersuchung mit Baumgartner das Äthan der Kryptopyrrolcarbonsäure ist. Nähere Mitteilung erfolgt bald.

2-Äthoxy-methyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure.

Man erhitzt 5 g Bromkörper mit 30 ccm C_2H_5OH $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß und destilliert den Alkohol ab. Umkrystallisieren aus C_2H_5OH, Wasser. Feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Ausbeute 80 Proc.

5,268 mg Subst.: 11,350 mg CO_2, 3,645 mg H_2O.

$C_{14}H_{21}NO_5$	Ber. C 59,36	H 7,42
	Gef „ 58,76	„ 7,74.

4-Methylpyrrol-3-propionsäure. Opsopyrrolcarbonsäure.

10 g Bis-(4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäurepyrryl)-methan (I) werden im Claisenkolben mit 200 ccm Eisessig–Jodwasserstoff übergossen und 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann entfärbt man die Lösung durch Zusatz von Phosphoniumjodid und destilliert im Vakuum möglichst vollkommen ab. Der ölige Rückstand wird mit Na_2CO_3-Lösung aufgenommen. Nun säuert man

[1]) Küster und Maurer haben vor einiger Zeit [B. 56, 2481 (1922)] aus der carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure bei der Oxydation Hämatinsäure erhalten. Nach all unseren Erfahrungen über die Eigenschaften carbäthoxylierter Pyrrole hielten wir dies für sehr unwahrscheinlich und haben deshalb nach den Angaben der Autoren mit einer ungenügenden Menge von Chromsäure sowohl wie mit der berechneten Menge die Oxydation durchgeführt und als Hauptprodukt Bernsteinsäure in guter Ausbeute isolieren können. Auch mit Chromsäure–Schwefelsäure wurde kein anderes Resultat erzielt. Da Küster und Maurer die Bernsteinsäure nicht erwähnen, die der Beobachtung kaum entgehen kann, sondern nur Hämatinsäure, allerdings in geringer Ausbeute, fanden, muß ihr Ausgangsmaterial wohl eine andere Zusammensetzung gehabt haben.

Digitized by Google

mit verdünnter H_2SO_4 bis zur schmutzig congoblauen Reaktion an und äthert aus. Der Äther wird nun mit 10-proc. HCl ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Man erhält mit 40—48 Proc. Ausbeute *Opsopyrrolcarbonsäure*, die nach dem Sublimieren einen Schmelzpunkt von 119° zeigt. Der Inhalt der Salzsäure wird, wie vorher beschrieben, in Äther gebracht, derselbe verdunstet und man erhält mit 80—84 Proc. der Theorie Ausbeute *Kryptopyrrolcarbonsäure*, die aber, da die Trennung nicht quantitativ verläuft, Opsopyrrolcarbonsäure enthält.

4-Methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure-2-carbonsäure.

25 g Bromkörper werden in 50 ccm absolutem Äther aufgeschwemmt und tropfenweise 32,5 g Sulfurylchlorid (= 3 Mol) zugesetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Äther verdampft und der feste krystallisierte Rückstand mit wenig Wasser 2—3 Minuten gekocht und kalt abgenutscht. Man erhält mit 90—92 Proc. Ausbeute ein gelbes Produkt, welches beim Umkrystallisieren aus Eisessig in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 243° erhalten wird. Bromierungsversuche blieben erfolglos. Aldehydreaktion in der Hitze blau.

4,256 mg Subst.: 8,415 mg CO_2, 2,190 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}NO_6$ Ber. C 53,53 H 5,57
Gef. „ 53,92 „ 5,72.

4-Methylpyrrol-3-propionsäure-2,5-dicarbonsäure.

0,3 g der Esterdicarbonsäure werden mit 4 ccm 10-proc. NaOH $1^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und dann schwach congosauer ausgeäthert. Ausbeute: 0,25 g. Nach Umkrystallisieren aus Wasser weiße stumpfe Nadeln vom Schmelzp. 220°. Aldehydreaktion nach 24 Stunden in der Kälte blau. Bromierungsversuche blieben erfolglos.

3,674 mg Subst.: 0,171 ccm N (21°, 727 mm).

$C_{10}H_{11}NO_6$ Ber. N 5,81 Gef. N 6,19.

Opsopyrrolcarbonsäure.

a) 0,5 g der Tricarbonsäure wird im Vakuum bei 220° sublimiert. Man erhält weiße krystallisierte Opsopyrrol-

Digitized by Google

carbonsäure vom Schmelzp. 119°. Ausbeute: 0,25 g. Reaktionen: Aldehyd = blau. Blauer Azofarbstoff.

b) Die Carbäthoxy-Carbonsäure aus 100 g Bromkörper wird noch feucht mit 400 ccm NaOH (10 Proc.) im Autoklaven eine Stunde lang auf 175° bis höchstens 180° erhitzt. Dann wird die alkalische Lösung eingeengt und unter Kühlung mit H_2SO_4 gerade congosauer gemacht. Die auskrystallisierende Opsopyrrolcarbonsäure vermischt mit Na_2SO_4 wird abgesaugt und getrocknet. Der Äther von der Extraktion der Mutterlauge wird zum Extrahieren verwendet. Ausbeute: 33—35 g. Umkrystallisieren aus Chloroform—Petroläther; weiße kurze Stäbchen vom Schmelzp. 119° Versuche, die Opsopyrrolcarbonsäure mittels methylalkoholischer Salzsäure, Dimethylsulfat oder Diazomethan zu verestern, führten zu keinem Resultat. Ob sich aus diesem refraktären Verhalten der Opsopyrrolcarbonsäure eine Gewinnungsmethode aus den sauren Spaltprodukten des Blutfarbstoffs begründen läßt, haben wir nicht untersucht.

Oxydation der Opsopyrrolcarbonsäure.

0,1 g Opsopyrrolcarbonsäure wird in 30-proc. H_2SO_4 gelöst und mit einem Überschuß an $NaNO_2$ versetzt. Es tritt keine Krystallisation auf; sodann wird ausgeäthert und der Äther eingeengt. Man erhält ein gelbes Öl, welches krystallisiert. Umkristallisieren aus Chloroform—Petroläther. Schmelzp. 114°. Die so in 50-proc. Ausbeute erhaltene *Hämatinsäure* ergab einen Mischschmelzpunkt von 114°.

Methen der Opsopyrrolcarbonsäure (3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3-methyl-4-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat.

2 g Opsopyrrolcarbonsäure + 10 ccm Ameisensäure + 3 ccm HBr werden im Wasserbad 5 Minuten lang auf 50° erwärmt. Das Methen krystallisiert in Stäbchen. Abnutschen und Waschen mit wenig Äther. Ausbeute 15—20 Proc. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit sehr großen Materialverlusten gelbe, breite Stäbchen vom Schmelzp. 194—195° unter Zersetzung. Das freie Methen ist bis jetzt nicht darstellbar. Zur Analyse wurde bei 90° konstant getrocknet.

Digitized by Google

4,182 mg Subst.: 7,825 mg CO_2 und 2,140 mg H_2O. — 4,790 mg Subst.: 2,215 mg AgBr.

$C_{17}H_{21}N_2O_4Br$	Ber.	C 51,38	H 5,20	Br 20,15
	Gef.	„ 51,03	„ 5,72	„ 19,68.

Spaltung des Methens mit Eisessig–Jodwasserstoff.

0,1 g Methenbromhydrat wird mit 20 ccm Eisessig–Jodwasserstoff 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann entfärbt man mit Phosphoniumjodid und destilliert vollständig im Vakuum ab. Der mit Na_2CO_3 aufgenommene Rückstand wird bis zu schwacher Congoblauung mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert (zwölfmal). Der Äther wird auf 30 ccm eingedampft und mit 10 ccm 10-proc. HCl ausgezogen, sodann mit H_2O gewaschen und eingedampft. Der Rückstand besteht aus 0,015 g Opsopyrrolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 117°. Blaue Aldehydreaktion und blauer Azofarbstoff. Der HCl-Auszug wird mit Soda alkalisch und dann mit H_2SO_4 congosauer gemacht und ausgeäthert. Der Äther wird eingedampft und der Rückstand krystallisiert. Ausbeute: 0,042 g Hämopyrrolcarbonsäure. Umkrystallisieren aus Chloroformpetroläther. Schmelzp. 127°. Mischschmelzpunkt 127°. Schmelzpunkt des Pikrates 160°, Mischschmelzpunkt 160°.

Hämopyrrolcarbonsäure, 4,5-Dimethylpyrrol-3-propionsäure.
(H. Berg.)

Man löst 5 g Opsopyrrolcarbonsäure in Chloroformäther (15 ccm), versetzt mit 4 ccm absoluter HCN und leitet Salzsäure bis zur Sättigung ein. Man dampft das Lösungsmittel weg und entfernt überschüssige Säure im Exsiccator über NaOH. Nun zieht man den Rückstand mit sehr wenig Wasser aus, in welchem sich die beigemengten Schmieren lösen. Aus dem wäßrigen Filtrat fällt noch etwas Imin mit Natriumbicarbonat aus. Bleibt beim Trocknen im Exsiccator noch überschüssiger Chlorwasserstoff im Präparat, so kann diese Fraktion ziemlich beträchtlich werden und es empfiehlt sich deshalb auf jeden Fall, die Bicarbonatfällung durchzuführen. Der Rückstand, bzw. die Bicarbonatfällung wird

Digitized by Google

getrocknet, pulverisiert, und in großen Ansätzen im Autoklaven nach Wolff-Kishner reduziert. Nach 9stündigem Erhitzen auf 160° wird die alkalische Lösung durch Destillieren vom Alkohol befreit und vorsichtig bis zur schmutzig congoblauen Reaktion mit H_2SO_4 angesäuert. Man saugt das auskrystallisierende Na_2SO_4 und die Hämopyrrolcarbonsäure ab, trocknet kurz und extrahiert die Hämopyrrolcarbonsäure mit Äther. Die Mutterlauge wird ebenfalls mehrere Male ausgeäthert. Das beim Eindampfen entstehende Rohprodukt wird scharf getrocknet und mit absolutem Äther extrahiert. Die so gereinigte Carbonsäure von hellgelber Farbe hat einen Schmelzpunkt von 127°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther ist der Schmelzpunkt bei 129,5—130°. Aus 60 g Opsopyrrolcarbonsäure wurden 20 g Hämopyrrolcarbonsäure erhalten.

(3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl)-(5-brom-4-propionsäure-3-methylpyrrolenyl-)-methen-bromhydrat.

0,1 g Methen mit 0,36 ccm Bromlösung werden im Wasserbad 20 Minuten lang gekocht. Man erhält 0,1 g Brommethen. Nach dem Umkrystallisieren aus $CHCl_3$ mit etwas C_2HCl_3, etwas C_2H_5OH und Petroläther erhält man feine gelbe Nadeln. Zur Analyse wurde bei 50° konstant getrocknet.

5,162 mg Subst.: 5,037 mg AgBr. — 6,033 mg Subst.: 5,873 mg AgBr.

$C_{17}H_{19}N_2O_4Br_3$ Ber. Br 43,24 Gef. Br 41,52, 41,43.

Koproporphyrin II.

a) 0,2 g Dibrommethen werden mit 0,2 g bromiertem Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure und 2 g Bernsteinsäure eine Stunde lang bei 180° erhitzt. Ausbeute an Tetramethylester 0,05 g. Schmelzp. 288°. Zur Synthese des Porphyrins ist es nicht notwendig, das zweifach bromierte Methen zu nehmen; mit dem Methenbromhydrat gelingt die Porphyrinbildung ebensogut. 0,1 g Methenbromhydrat mit 0,1 g der Bernsteinsäureschmelze unterworfen gibt 0,023 g Tetramethylester.

Digitized by Google

4,432 mg Subst.: 10,970 mg CO_2, 2,515 mg H_2O.

$C_{40}H_{46}O_8N_4$	Ber.	C 67,57	H 6,53
	Gef.	„ 67,51	„ 6,35.

b) Opsopyrrolcarbonsäure-methenbromhydrat gibt mit Ameisensäure und HBr beim Erhitzen im Bombenrohr auf 120° nur ganz geringe Spuren Porphyrin.

0,5 g Opsopyrrolcarbonsäure-methenbromhydrat mit 15 ccm 40-proc. Formaldehyd und 5 ccm Bromwasserstofflösung 3 Stunden lang auf 120—125° erhitzt, geben 0,0132 g Tetramethylester vom Schmelzp. 288°.

4,678 mg Subst.: 11,540 mg CO_2, 2,705 mg H_2O.

$C_{40}H_{46}O_8N_4$	Ber.	C 67,57	H 6,53
	Gef.	„ 67,28	„ 6,47.

Methen aus Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd.

a) 0,2 g Aldehyd werden mit 10 Tropfen 50-proc. Bromwasserstoffsäure stark gekocht und 12 Stunden stehengelassen. Die Krystallisation wird abgesaugt und mit wenig Alkohol-Äther gewaschen. Ausbeute: 0,12 g.

b) 0,5 g Aldehyd werden mit 5 Tropfen Ameisensäure und 20 Tropfen HCl konz. gekocht, 8 Stunden stehengelassen, abgesaugt und mit Ätheralkohol gewaschen. Ausbeute: 0,3 g.

Beide Methensalze sind identisch mit den aus Opsopyrrolcarbonsäure direkt hergestellten.

Synthese von Koproporphyrin II aus dem salzsauren Salz des Opsopyrrolmethens.

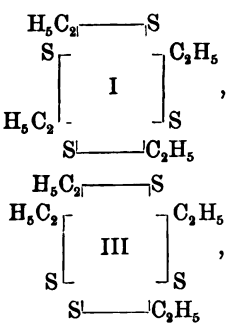
0,3 g salzsaures Methen aus Opsopyrrolcarbonsäure-α-aldehyd wurden mit 20 ccm Formaldehyd und 10 ccm 50-proc. Bromwasserstoff 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 135° erhitzt. In der üblichen Weise auf Porphyrin verarbeitet, gab der 0,03-proc. salzsaure Auszug spektroskopisch nur Koproporphyrinzahlen. Das isolierte krystallisierte Porphyrin schmolz als Ester bei 287°. Keine Schmelzpunktsdepression mit anderen Präparaten.

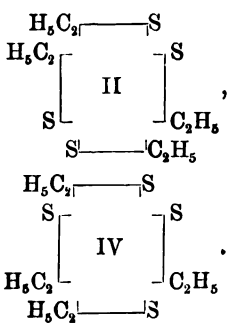
Digitized by Google

Synthese von drei Tetraäthylporphin-tetrapropionsäuren (homologe Koproporphyrine), Xanthoporphinogen aus Ätioporphyrin III und einer homologen Opsopyrrolcarbonsäure[1]);

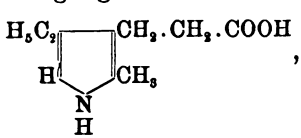
von *H. Fischer* und *G. Stangler*.

Theoretisch sind möglich 4 Koproporphyrine (Tetra-*methyl*-tetrapropionsäureporphine), die alle vier synthetisiert sind.[2]) Von Interesse schienen uns die Tetra*äthyl*-tetrapropionsäureporphine sowohl nach der chemischen wie nach der physiologischen Seite hin. Chemisch interessierte es uns vor allen Dingen, ob die Porphyrinbildung leichter oder schwieriger sich vollzöge und die näheren Eigenschaften der Porphyrine. Theoretisch möglich sind folgende vier, die wir mit I, II, III und IV bezeichnen und die nach denselben Methoden wie die Ätio- und Koproporphyrine synthetisierbar sein müssen:

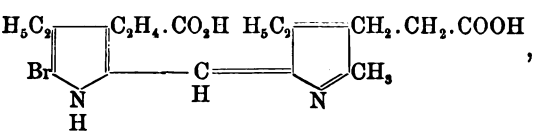




Wir gingen zunächst die Synthese von I an. Als Ausgangsmaterial diente die Säure V:



V



VI

[1]) XVIII. Mitteilung über Porphyrinsynthesen.

[2]) Die Veröffentlichung von Koproporphyrin IV erfolgt demnächst.

Digitized by Google

die aus der entsprechenden carbäthoxylierten Säure durch Jodwasserstoffreduktion mit einigen Schwierigkeiten isolierbar war. Die Gewinnung der carbäthoxylierten Säure haben wir vor kurzem beschrieben.[1]) Diese gibt ein schön krystallisierendes Pikrat; bei der Bromierung mit 3 Mol Brom entsteht das einfach gebromte Methen der Konstitution VI in Analogie zum Bromierungsresultat vieler trisubstituierter Pyrrole und dieses reagiert in der Bernsteinsäureschmelze mit sehr guter Ausbeute zum Porphyrin der Konstitution I. Durch den Ersatz der Methylgruppen durch Äthylreste ist der Schmelzpunkt beträchtlich herabgedrückt, der Ester schmilzt bei 193°, während das niedere Analoge, das Koproporphyrin als Ester bei 250° schmilzt. Das Porphyrin wurde weiter durch Kupfer- und Eisensalz charakterisiert, die gut krystallisieren. Die Decarboxylierung des homologen Koproporphyrins im Hochvakuum ergab Oktaäthylporphin, das sich als identisch erwies mit dem synthetischen Präparat.[2])

Wir versuchten dann, Porphyrin I auf dem Wege über die 2-Brommethyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure darzustellen. So war die Synthese des Koproporphyrins aus der nächst niederen homologen, gebromten Säure mit Friedrich gelungen[3]) und es hatte sich herausgestellt, daß hierbei neben Koproporphyrin I noch Koproporphyrin III entsteht. Durch Bernsteinsäureschmelze gelang auch hier die Reaktion. Wir versuchten die Trennung der hypothetischen Isomeren durch Abscheidung als Chlorhydrat.[4]) In der Tat entsteht auch hier wie bei den Koproporphyrinen ein schwer lösliches Chlorhydrat, das mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff in den schön krystallisierten Ester übergeführt wurde. Es scheint aber, als ob auch hier noch ein isomeres Porphyrin entstände, denn der schön krystallisierte Ester schmolz bei 180 statt 193°. Materialmangel hat die

[1]) A. **459**, 96 (1927).

[2]) Dissertation Bäumler, 1928; Veröffentlichung erfolgt demnächst.

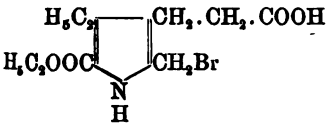
[3]) A. XV. Mitteilung über Porphyrinsynthesen.

[4]) A. **458**, 119 (1927).

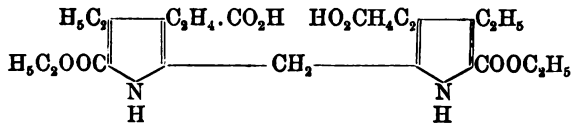
Digitized by Google

genaue Untersuchung verhindert, sie soll noch nachgeholt werden.

Zur Synthese von II war die eben erwähnte bromierte Säure VII notwendig, die bei der Verkochungsreaktion unter Abspaltung von Formaldehyd in guter Ausbeute in das Methan VIII überging.



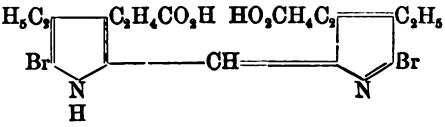
VII



VIII

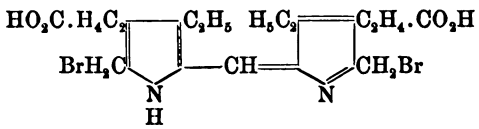
Dieses zur freien Säure verseift, ergab dann in Ameisensäureaufschwemmung bei 40° in recht schlechter Ausbeute das homologe *Isokoproporphyrin*, das als Ester gut krystallisiert. Der Ester schmilzt bei 170°. Nach der Analyse kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Synthese im gewünschten Sinne gegangen ist, aber möglicherweise ist der Schmelzpunkt von 170° ein Mischschmelzpunkt zweier Isomerer, denn der Isokoproester (II)[1]) schmilzt um 36° höher wie Koproester (I)[1]) und demgemäß wäre auch hier ein höherer Schmelzpunkt zu erwarten. Da das β-Isokoproporphyrin (III)[1]) bedeutend niedriger schmilzt wie der Ester des natürlichen Koproporphyrins, ist es leicht möglich, daß hier die an sich schlecht verlaufende Reaktion hauptsächlich im Sinne von III verläuft. Die Synthese von II auf einem neuen Wege ist in Angriff genommen und wir werden dann nochmals auf die Konstitution des Porphyrins II zurückkommen.

Weiter gingen wir die Synthese von IV an. Zu diesem Zweck führten wir die α-α'Dicarbonsäure aus VIII in das zweifach gebromte Methen IX über, das mit X äquimolekular der Bernsteinsäureschmelze unterworfen wurde.

IX 

[1]) Den Formeln auf S. 251 entsprechend, statt C_2H_5 die CH_3-Gruppe.

Digitized by Google

X 

Für X diente als Ausgangsmaterial das Methen aus 3-Äthyl-5-methylpyrrol-4-propionsäure, das in der Hitze aufbromiert wurde. Die Bernsteinsäureschmelze in üblicher Weise verarbeitet, ergab einen prachtvoll krystallisierten Methylester vom Schmelzp. 182°, während der entsprechende Koproester bei 158° schmilzt. Die Schmelzpunktsdifferenzen bei den homologen Koproporphyrinestern sind nicht sehr groß und vermutlich ist dies bestimmt durch größere Symmetrie des Moleküls durch Ersatz des Methylrestes durch den Äthylrest. Die Mischschmelzpunkte zwischen den drei hier beschriebenen Isomeren geben aber eindeutige Depressionen, so daß es sich sicher um verschiedene Individuen handelt. I gab mit II beim Mischschmelzpunkt eine Depression von 10°, d. h. Schmelzp. 160°. I mit IV Depression von 8°, II mit IV Depression von 7°, immer unter dem niedrigeren Schmelzpunkt. I und IV sind auch in der Krystallform weitgehend verschieden. Wir glauben deshalb I und IV mit Sicherheit als einheitlich ansprechen zu können, über II vgl. die vorherigen Ausführungen, aber natürlich soll auch noch die Synthese von I und IV auf anderem Wege gelegentlich durchgeführt werden.

Was die Absorptionsbefunde anlangt, so ist hier wiederum durch das Plus von CH_2 pro Kern keinerlei Änderung gegenüber den Koproporphyrinestern zu verzeichnen.

Die drei Ester der homologen Koproporphyrine sind spektroskopisch untereinander wie auch mit denen des Koproporphyrins identisch, wie durch Übereinanderprojizieren mittels Vergleichsprisma festgestellt wurde.

I. $\underbrace{625{,}6-620{,}0}_{622{,}8}$; II. schwach ausgebildet, Maximum auf 596,2; III. breiter Streifen in Grün, mehrere Maxima, von denen nur das letzte gemessen wurde, etwa 568; IV. starker Streifen von $\underbrace{549{,}5-529{,}4}_{539{,}4}$; V. 511,4 bis etwa 491,4; VI. schwacher Streifen bei 471; E. Abs. 433,4; Intensitätsreihenfolge: V, IV, I, III, II.

Digitized by Google

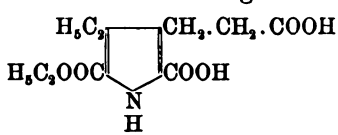
Eisensalz eines Esters in Chloroform.

I. Streifen im Rot, Maximum etwa 639,7; II. breiter, diffuser Streifen im Grün, Maximum 539; III. schwacher Streifen, Maximum 500; E. Abs. 500.

Hämochromogenspektrum eines Häminesters in Pyridin + Hydrazinhydrat.

I. $\underbrace{550{,}6-545{,}2}_{547{,}9}$; II. $\underbrace{520{,}3-516{,}0}_{518{,}1}$; III. äußerst schwacher Streifen $\underbrace{509{,}6-505{,}1}_{507{,}4}$; E. Abs. 431.

Für neue Synthesen der Porphyrine sind besonders wertvoll die β,β'-disubstituierten Pyrrole, die nach der Sulfurylchloridreaktion ziemlich leicht zugänglich geworden sind und wir übertrugen deshalb diese Reaktion auf den Bromkörper VII. Durch Einwirkung von 2 Mol Sulfurylchlorid entstand auch hier zunächst ein gechlortes Zwischenprodukt, das wir sofort der Wasserverkochung unterwarfen. Es resultiert die überaus beständige Carbäthoxycarbon-

XI 

säure XI, die durch Erhitzen mit Natronlauge im Autoklaven bei 170° sich glatt decarboxylieren ließ und die 3-Äthyl-4-propionsäure vom Schmelzp. 133° in prachtvoll krystallisiertem Zustande ergab. Hier schmilzt die homologe Säure höher als die Opsopyrrolcarbonsäure, die bei 119° schmilzt. Damit ist das Ausgangsmaterial für weitere Synthesen dieser Reihe gegeben; da jedoch eine weitere gemeinschaftliche Fortführung der Arbeit wegen Übertritt des Herrn Dr. Stangler in die Industrie unmöglich ist, erfolgt schon jetzt die Veröffentlichung der Resultate.

Vor kurzem hatten wir u. a. die Synthese des Ätioporphyrins III veröffentlicht.[1]) Wir beschreiben noch weiter eine dritte Synthese dieses Porphyrins aus dem Methen des Opsopyrrols und dem (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(3-brommethyl-4-methyl-5-äthylpyrrolenyl)-methenbrom-

[1]) A. 457, 209 (1927).

Digitized by Google

hydrat. Die Bernsteinsäureschmelze ergab, wie vorauszusehen war, einen mit III identischen Körper. III ist das Ätioporphyrin, das dem Blutfarbstoff zugrunde liegt und wir führten es deshalb in das zugehörige Xanthoporphinogen über, das in prachtvoll schönen, oktaederähnlichen Krystallen erhalten wurde. Die Ausbeute ist gut. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 298°.

Beim Xanthokörper sind nach der Elementaranalyse 4 Sauerstoffatome eingetreten, genau so wie beim Ätioporphyrin I, mit dem es in allen Eigenschaften übereinstimmt. Charakteristisch und bemerkenswert ist auch hier das außerordentlich zähe Festhalten von Krystallflüssigkeit.

Als echtes Xanthoporphinogen dokumentiert sich auch dieser Körper durch den leichten Übergang in Ätioporphyrin III unter der Einwirkung von Methylalkohol-eisessig-amalgam.

Endlich versuchten wir noch die kürzlich[1]) beschriebene Synthese des Mesoporphyrins aus dem dort angewandten Bromkörper mit Hilfe von konz. Schwefelsäure durchzuführen. In Analogie zur Synthese des Ätioporphyrins I, die auch mit konz. Schwefelsäure aus dem brommethylierten gebromten Methen des Kryptopyrrols gelingt, mußte auch hier die Reaktion positiv verlaufen. Geradeso wie dort verlief sie auch hier mit sehr schlechter Ausbeute. Die Bernsteinsäureschmelze ist für die Gewinnung der Porphyrine fast in sämtlichen Fällen die beste Methode.

Der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Höchst a. M. sind wir für die Überlassung von größeren Mengen Dipropionylmethan zu großem Dank verpflichtet.

Versuche.

1,3,5,7-Tetraäthylporphin-2,4,6,8-tetrapropionsäure (Homo-koproporphyrin).

2-Methyl-4-äthylpyrryl-3-propionsäure (V).

5 g 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrryl-3-propionsäure werden mit 30 ccm Jodwasserstoff–Eisessig 2 Stunden auf

[1]) A. 459, S. 96 (1927).

Digitized by Google

siedendem Wasserbad erhitzt. Nachdem die CO_2-Entwicklung beendet ist, wird mit Jodphosphonium entfärbt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Sodalösung aufgenommen und zweimal ausgeäthert, wodurch harzige Nebenprodukte entfernt werden. Hierauf wird mit verdünnter HCl bis zu schwach congosaurer Reaktion angesäuert und 5 mal ausgeäthert. Der Äther wird im Vakuum abgedunstet und der zurückbleibende Sirup durch Reiben mit dem Glasstab zum Krystallisieren gebracht. Die Säure ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und scheidet sich beim Umkrystallisieren häufig ölig ab. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzol, doch tritt bei längerem Kochen damit immer teilweise Zersetzung ein. Bei langsamem Abkühlen werden daraus sehr große Krystalle erhalten. Zur Analyse wurde die Säure in viel Ligroin gelöst, woraus sie nach Zusatz von etwas Petroläther in schönen wetzsteinförmigen Nadeln erhalten wurde. Ausbeute 2 g. Schmelzp. 78°.

5,118 mg Subst.: 12,340 mg CO_2, 3,890 mg H_2O. — 3,857 mg Subst: 0,277 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber.	C 66,25	H 8,35	N 7,73
	Gef.	„ 65,76	„ 8,50	„ 7,98.

Pikrat. Die ätherische Lösung der Säure wurde mit feucht ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, worauf nach kurzem Stehen in Eis sich das Pikrat in gelben Prismen abschied. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 140°.

4,858 mg Subst.: 0,604 ccm N (20°, 729 mm).

$C_{16}H_{18}O_9N_4$ Ber. N 14,00 Gef. N 13,89.

(2-Brom-3-äthyl-4-propionsäurepyrryl)-(2-methyl-4-äthyl-3-propionsäure-pyrrolenyl)-methenbromhydrat (VI).

0,4 g 2-Methyl-4-äthylpyrryl-3-propionsäure werden in 2 ccm Eisessig gelöst und auf einmal mit 1 g Brom (3 Mol Br_2) versetzt. Nach Abklingen der sehr heftigen Reaktion wird das Gemisch in eine flache Schale gegossen, um den Eisessig abdunsten zu lassen. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden scharf abgesaugt und mehrmals aus Eisessig—Äther umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Rötliche Prismen vom Zersetzungspunkt bei etwa 230°.

Digitized by Google

4,282 mg Subst.: 7,270 mg CO_2, 2,060 mg H_2O. — 7,631 mg Subst.: 5,469 mg AgBr. — 3,390 mg Subst.: 0,167 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{20}H_{26}O_4N_2Br_2$	Ber.	C 46,33	H 5,06	N 5,41	Br 31,05
	Gef.	„ 46,58	„ 5,41	„ 5,49	„ 30,50.

1,3,5,7-Tetraäthylporphin-2,4,6,8-tetrapropionsäure (I).

a) 1 g gebromtes Methen wird mit 3 g Bernsteinsäure fein verrieben und das Gemisch im Ölbad $^1/_2$ Stunde auf 200° erhitzt. Aus der erstarrten Schmelze wird die Bernsteinsäure mit heißem Wasser herausgelöst (etwas Porphyrinbromhydrat geht mit in Lösung; durch Zusatz von Natriumacetat wird daraus freies Porphyrin abgeschieden). Der Rückstand wird in Eisessig gelöst, in etwas konz. HCl gegossen, diese Lösung auf etwa 6 Proc. HCl-Gehalt verdünnt und vom Rückstand abfiltriert, welcher noch zweimal auf dieselbe Weise behandelt wird. Aus den vereinigten, schon ziemlich reinen salzsauren Lösungen wird mit Na-Acetat das Porphyrin gefällt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Etwa noch vorhandene Verunreinigungen stören nicht, da der Tetramethylester sehr gut krystallisiert. Aus Chloroform–Methylalkohol oder aus Pyridin krystallisiert der Ester in langen Nadeln. Ausbeute 260 mg = 34 Proc. d. Th. Schmelzp. 193°. Mit IV Schmelzpunktsdepression 8°.

4,773 mg Subst.: 12,055 mg CO_2, 2,890 mg H_2O. — 3,593 mg Subst.: 0,239 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{44}H_{54}O_8N_4$	Ber.	C 68,89	H 7,10	N 7,31
	Gef.	„ 68,88	„ 6,78	„ 7,38.

b) 1 g 2-Brommethyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure wurde mit 3 g Bernsteinsäure 1 Stunde auf 190° erhitzt. Aus der Schmelze wurde das Porphyrin nach Herauslösen der Bernsteinsäure mit heißem Wasser in verdünntem Ammoniak aufgenommen und daraus mit verdünnter Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in heißer, 5-proc. HCl gelöst. Durch starkes Einengen der salzsauren Lösung wurde das Chlorhydrat krystallisiert erhalten und nach dem Absaugen mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Der Ester

Digitized by Google

wurde mehrmals aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, doch gelang die Trennung von den nebenbei auftretenden Isomeren nicht vollkommen, was aus dem zu tiefen Schmelzpunkt folgt (180° statt 193°). Ausbeute 20 mg.

4,250 mg Subst.: 10,635 mg CO_2, 2,690 mg H_2O. — 3,593 mg Subst.: 0,239 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{44}H_{54}O_8N_4$	Ber.	C 68,89	H 7,10	N 7,31
	Gef.	„ 68,25	„ 7,08	„ 7,38.

Kupfersalz des Tetramethylesters. Zur Lösung des Methylesters in Eisessig wird eine heiß gesättigte Kupferacetatlösung gegeben, bis das reine Komplexsalzspektrum zu beobachten ist. Schon in der Hitze beginnen die roten Nadeln des Kupferkomplexsalzes auszukrystallisieren. Nach Erkalten wird abgesaugt und mit Eisessig, heißem Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Umkrystallisiert aus Pyridin–Äther. Schmelzp. 265°.

4,076 mg Subst.: 9,550 mg CO_2, 2,340 mg H_2O, 0,400 mg CuO. — 3,593 mg Subst.: 0,223 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{44}H_{52}O_8N_4Cu$	Ber.	C 63,77	H 6,33	N 6,77	Cu 7,68
	Gef.	„ 63,91	„ 6,43	„ 6,94	„ 7,84.

Eisensalz. Der Methylester wird in heißem Eisessig gelöst und mit Ferroacetat und einer Spur Kochsalz in Eisessig versetzt. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten, worauf das Eisensalz in schönen, dunklen Nadeln auskrystallisiert. Zur Analyse wurde aus Chloroform–Äther umkrystallisiert. Schmelzp. 170°.

5,021 mg Subst.: 11,400 mg CO_2, 2,780 mg H_2O, 0,467 mg Fe_2O_3. — 3,827 mg Subst.: 0,245 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{44}H_{52}O_8N_4FeCl$	Ber.	C 61,70	H 6,13	N 6,55	Fe 6,53
	Gef.	„ 61,92	„ 6,19	„ 7,00	„ 6,50.

Oktaäthylporphin.

Etwa 40 mg Ester wurden mit 50-proc. Kalilauge und Pyridin durch längeres Kochen verseift. Das getrocknete Porphyrin wurde im Vakuum der Geislerpumpe 2 Stunden auf 290—305° erhitzt, bis die Kohlensäureabspaltung nur noch sehr träge vor sich ging. Dabei sublimierte eine geringe Menge von schön ausgebildeten prismatischen Krystallen, die jedoch aus einem Gemisch von Ätioporphyrin und saurem Porphyrin bestanden. Der größte Teil des Porphyrins zersetzte sich zu einer schwarzen unlöslichen

Digitized by Google

Substanz, aus der durch mehrmaliges Auskochen mit Pyridin das Oktaäthylporphin mit unverändertem Material herausgelöst wurde. Die letzten Reste konnten durch Digerieren mit konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur gewonnen werden. Die Pyridinlösung wurde in viel Äther gegossen und mit schwefelsäurehaltigem Wasser als Pyridin herausgewaschen. Das unveränderte Ausgangsmaterial und andere saure Porphyrine wurden durch Ausschütteln mit verdünntem NaOH entfernt. — Der ätherischen Lösung, die schon ein sehr reines Porphyrinspektrum zeigte, wurde das Oktaäthylporphin mit verdünntem HCl entzogen und zwar zeigte sich, daß das Porphyrin die Salzsäurezahl etwa 8 besitzt. Durch Versetzen mit Na-acetat wurde das Porphyrin wieder in Äther übergeführt und der Rückstand nach dem Abdestillieren aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, wobei das Porphyrin gut ausgebildete Prismen zeigte. Ausbeute 1 mg. Der Schmelzpunkt (bestimmt durch Aufwerfen auf den vorher erhitzten Preglschen Trockenblock) lag bei 292—293° ziemlich scharf. — Das oftmals umkrystallisierte synthetische Vergleichspräparat schmolz bei derselben Anordnung bei 312—314°. Der Mischschmelzpunkt lag zwischen den beiden Werten bei 302 bis 303°, es trat also keine Depression ein.

1,4,5,8-Tetraäthylporphin-2,3,6,7-tetrapropionsäuremethylester (II).

2-Brommethyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure (VII).

2,3 g 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure werden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und unter Umschwenken 2 g Brom in Äther portionenweise hinzugegeben. Allmählich tritt HBr-Entwicklung ein und nach Impfen oder starkem Reiben mit dem Glasstab beginnt der Bromkörper auszukrystallisieren. Nach 2 Stunden wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Aus den Mutterlaugen kann durch Eindunsten noch etwas Bromkörper erhalten werden. Ausbeute 2 g. Aus Eisessig umkrystallisiert fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 174°.

Digitized by Google

4,492 mg Subst.: 7,720 mg CO_2, 2,210 mg H_2O. — 4,950 mg Subst.: 0,196 ccm N (16°, 720 mm). — 5,630 mg Subst.: 3,145 mg AgBr.

$C_{18}H_{18}O_4NBr$.				
Ber.	C 46,98	H 5,46	N 4,22	Br 24,07
Gef.	„ 46,87	„ 5,56	„ 4,43	„ 23,77.

Bis-(3-propionsäure-4-äthyl-5-carbäthoxypyrryl)-methan (VIII).

5 g Bromkörper werden in 100 ccm Wasser 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Unter Formaldehydabspaltung wird der Bromkörper flüssig, nach längerem Kochen erstarrt das Öl wieder zu einer Krystallmasse. Das Methanderivat wird abfiltriert und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 161°. Ausbeute 2 g.

4,612 mg Subst.: 10,360 mg CO_2, 2,890 mg H_2O. — 4,413 mg Subst.: 0,243 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{25}H_{34}O_8N_2$	Ber.	C 61,19	H 6,99	N 5,71
	Gef.	„ 61,26	„ 7,26	„ 6,17.

Bis-(3-propionsäure-4-äthylpyrryl)-methan-2-2'-dicarbonsäure.

2 g Methandicarbäthoxyverbindung werden in 60 ccm 5-proc. Natronlauge gelöst und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die Tetracarbonsäure in Freiheit gesetzt. Umkrystallisiert aus Aceton. Zersetzungspunkt bei 180°. Die Säure ist nicht sehr beständig. Die zu hohen Analysenwerte dürften durch teilweise CO_2-Abspaltung beim Trocknen bedingt sein.

4,075 mg Subst.: 8,780 mg CO_2, 2,480 mg H_2O. — 4,477 mg Subst.: 0,270 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{21}H_{26}O_8N_2$	Ber.	C 58,03	H 6,04	N 6,45
	Gef.	„ 58,76	„ 6,81	„ 6,79.

Porphinsynthese. 5 g der Methantetracarbonsäure werden in 5 ccm Ameisensäure aufgeschlämmt und unter gelegentlichem Umschütteln 8 Tage bei 40° stehen gelassen. Es entsteht nur sehr wenig Porphyrin, das schwierig von den Nebenprodukten zu reinigen ist. Zur Aufarbeitung wurde die Ameisensäure abgedunstet, der Rückstand in Eisessig gelöst, konz. HCl hinzugegeben, mit Wasser auf etwa 10 Proc.

Digitized by Google

HCl-Gehalt verdünnt und das Ungelöste abfiltriert. Nach zweimaliger Wiederholung werden die salzsauren Lösungen mit Natriumacetat versetzt und das Porphyrin in Äther aufgenommen. Durch oftmaliges Ausführen der Reinigung nach der Salzsäure–Äthermethode wird das Porphyrin einigermaßen rein gewonnen. Nach Eindampfen der Ätherlösung wird der Rückstand mit Methylalkohol–Salzsäure verestert. Ausbeute 20 mg. Die Krystalle sind mäßig gut ausgebildet. Schmelzp. 170°. Mit den beiden isomeren Estern deutliche Schmelzpunktsdepression von 10 bzw. 7°. Möglicherweise ist noch ein homologes β-Isokoproporphyrin darin enthalten, das wegen der geringen Substanzmenge nicht vollkommen entfernt werden konnte.

4,804 mg Subst.: 12,215 mg CO_2, 3,170 mg H_2O. — 3,634 mg Subst.: 0,225 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{44}H_{54}O_8N_4$	Ber.	C 68,89	H 7,10	N 7,31
	Gef.	„ 69,34	„ 7,38	„ 7,73.

1,4,6,7-Tetraäthylporphin-2,3,5,8-tetrapropionsäuremethylester (IV).

Bis-(2-brom-3-äthyl-4-propionsäurepyrryl)-methenbromhydrat (IX).

0,4 g Bis-(3-propionsäure-4-äthylpyrryl)-methandicarbonsäure werden in 1,5 ccm Eisessig suspendiert und dazu auf einmal 0,5 g Brom hinzugefügt. Nach der sehr heftigen Reaktion krystallisiert beim Abkühlen das Dibrom-methen in roten prismatischen Krystallen aus, die abgesaugt und mit wenig Eisessig und Äther ausgewaschen werden. Umkrystallisiert aus Ameisensäure. Zersetzungspunkt sehr unscharf über 200°.

4,508 mg Subst.: 6,470 mg CO_2, 1,620 mg H_2O. — 3,203 mg Subst.: 0,159 ccm N (22°, 720 mm). — 6,583 mg Subst.: 6,394 mg AgBr.

$C_{19}H_{23}O_4N_2Br_3$.

Ber.	C 39,11	H 3,98	N 4,81	Br 41,13
Gef.	„ 39,14	„ 4,02	„ 5,44	„ 41,34.

Bis-(2-methyl-3-propionsäure-4-äthylpyrryl)-methenbromhydrat.

4 g 2-Methyl-4-äthylpyrryl-3-propionsäure werden in 15 ccm Ameisensäure gelöst und nach Zusatz von 5 ccm

Digitized by Google

Bromwasserstoffsäure 1 Stunde auf siedendem Wasserbad erhitzt. Durch Einengen und Abkühlen der dunkelroten Lösung erhält man das Methen in rötlichen Prismen, die abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen werden. Umkrystallisiert aus Eisessig.

4,435 mg Subst.: 9,010 mg CO_2, 2,645 mg H_2O. — 3,543 mg Subst.: 0,209 ccm N (20°, 720 mm). — 8,206 mg Subst.: 3,400 mg AgBr.

$C_{21}H_{29}N_2O_4Br$.

Ber.	C 55,61	H 6,45	N 6,18	Br 17,64
Gef.	„ 55,40	„ 6,66	„ 6,51	„ 17,63.

Bis-(2-brommethyl-3-propionsäure-4-äthylpyrryl)-methenbromhydrat (X).

0,9 g Bis-(2-methyl-3-propionsäure-4-äthylpyrryl)-methenbromhydrat werden in 1,5 ccm Eisessig gelöst, 0,7 g Brom hinzugegeben und so lange gekocht, bis die starke HBr-Entwicklung beendigt ist. Schon in der Hitze beginnt die Krystallisation, nach dem Erkalten ist die ganze Masse erstarrt. Nach scharfem Absaugen wird mit etwas Eisessig, dann mit Äther gut ausgewaschen. Aus Eisessig umkrystallisiert schöne rote Nadeln. Ausbeute 1 g.

5,022 mg Subst.: 7,505 mg CO_2, 2,040 mg H_2O. — 3,750 mg Subst.: 0,167 ccm N (20°, 718 mm). — 5,613 mg Subst.: 5,210 mg AgBr.

$C_{21}H_{27}O_4N_2Br_3$.

Ber.	C 41,24	H 4,46	N 4,59	Br 39,24
Gef.	„ 40,76	„ 4,55	„ 4,90	„ 39,50.

Porphinsynthese. 0,6 g Bis-(2-brom-3-äthyl-4-propionsäurepyrryl)-methenbromhydrat werden mit 0,45 g Bis-(2-methyl-3-propionsäure-4-äthylpyrryl)-methenbromhydrat und 3 g Bernsteinsäure gut verrieben und $^3/_4$ Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Die Bernsteinsäure wird mit Wasser herausgelöst und aus dem Rückstand mit Eisessig–Salzsäure das Porphyrin herausgeholt. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Versetzen mit Natriumacetat gefällt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Aus Chloroform–Methylalkohol oder Pyridin bildet der Methylester (IV) lange, fadenförmige Krystallgebilde vom Schmelzp. 182°. Ausbeute: 100 mg.

Digitized by Google

4,297 mg Subst.: 10,860 mg CO_2, 2,695 mg H_2O. — 3,865 mg Subst.: 0,257 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{44}H_{54}O_8N_4$	Ber. C 68,89	H 7,10	N 7,31
	Gef. „ 68,93	„ 7,02	„ 7,41.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 2-Brommethyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure.

25 g Bromkörper wurden mit 100 ccm absolutem Äther übergossen und unter kräftigem Umschütteln tropfenweise mit 18 g (2 Mol) Sulfurylchlorid versetzt. Die Temperatur stieg allmählich bis zur Siedetemperatur des Äthers. Nach einigen Stunden war die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, es wurde abfiltriert und mit wenig Äther ausgewaschen. Durch Verdunstenlassen des Äthers wurde noch eine geringe zweite Krystallisation erhalten. Schmelzpunkt 118°. Ausbeute 20 g. Dieses Produkt wurde sofort mit Wasser $^1/_4$ Stunde gekocht, wodurch sich die rötlichen Nadeln des ersten Einwirkungsproduktes in die weiße, zunächst amorphe 4-Äthyl-5-carbäthoxy-3-propionsäurepyrryl-2-carbonsäure (XI) verwandelten. Die weiße und sehr beständige Carbonsäure wurde abgesaugt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet sie feine Nadeln vom Schmelzp. 248° (unter Zersetzung). Ausbeute: 20 g.

4,943 mg Subst.: 10,00 mg CO_2, 2,710 mg H_2O. — 4,647 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{13}H_{17}O_6N$	Ber. C 55,10	H 6,06	N 4,95
	Gef. „ 55,17	„ 6,12	„ 5,41.

3-Äthylpyrryl-4-propionsäure.

18 g Carbonsäure wurden mit 80 ccm 10-proc. NaOH 1 Stunde im Autoklaven auf 165—170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter Kühlung mit 10-proc. Schwefelsäure bis zu schwach congosaurer Reaktion angesäuert, wobei die Säure in Blättchen krystallisiert ausfiel. Diese wurden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen: Ausbeute: 5 g. Aus der Mutterlauge konnte durch dreimaliges Ausäthern noch 1 g erhalten werden. Zur Entfernung von Spuren

Digitized by Google

Natriumsulfat wurde die Säure in trocknem Chloroform gelöst und heiß filtriert; beim Erkalten der Chloroformlösung krystallisiert sie in Blättchen aus.

Aus Äther werden Nadeln erhalten. Schmelzp. 133°.

4,651 mg Subst.: 10,970 mg CO_2, 3,110 mg H_2O. — 5,266 mg Subst.: 0,404 ccm N (18°, 731 mm).

$C_9H_{18}O_2N$	Ber. C 64,63	H 7,84	N 8,38
	Gef. „ 64,33	„ 7,48	„ 8,68.

Ätioporphyrin aus (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrrolenyl)-methenbromhydrat und dem Methen aus Opsopyrrol.

70 mg bzw. 50 mg der Methene werden zusammen mit 300 mg Bernsteinsäure im Ölbad 1 Stunde auf 195° erhitzt. Nach dem Herauslösen der Bernsteinsäure mit Natronlauge wurde das Porphyrin in Chloroform aufgenommen und mit Methylalkohol ausgefällt. Umkrystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol bildet es die schmetterlingähnlichen Krystalldendriten vom Schmelzp. 360°, ist also Ätioporphyrin III. Zur Analyse wurde es aus Pyridin umkrystallisiert, woraus es in schönen, langen prismatischen Nadeln erhalten wurde.

4,475 mg Subst.: 13,175 mg CO_2, 3,310 mg H_2O. — 3,845 mg Subst.: 0,415 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber. C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef. „ 80,29	„ 8,27	„ 11,86.

Xanthoporphinogen aus Ätioporphyrin III.

0,5 g Ätioporphyrin wurden in 50 ccm Chloroform und 8 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Bleisuperoxyd $1^1/_2$ Stunden kräftig geschüttelt. Das Porphyrinspektrum ist nach dieser Zeit völlig verschwunden. Nach dem Filtrieren wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der braun gefärbte Rückstand wird mit trocknem Chloroform mehrmals ausgezogen; von den ungelösten Bleisalzen wird abfiltriert und nach dem Einengen der Chloroformlösung vorsichtig Petroläther hinzugegeben. Von zuerst ausfallenden dunklen Körpern wird abfiltriert und auf weiteren Zusatz von Petroläther fällt das Xanthoporphinogen als gelbes Pulver

Digitized by Google

aus. In reinem Zustand ist es in Chloroform ziemlich schwer löslich und kann daraus durch Zusatz von Petroläther umkrystallisiert werden. Aus Aceton werden schöne oktaederähnliche Krystalle erhalten. Zersetzungsp. 298°. Ausbeute 0,25 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 150° konstant getrocknet.

4,360 mg Subst.: 11,280 mg CO_2, 2,495 mg H_2O. — 3,930 mg Subst.: 0,368 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{31}H_{38}O_4N_4$	Ber.	C 70,81	H 7,06	N 10,33
	Gef.	„ 70,56	„ 6,40	„ 10,51.

Rückbildung von Ätioporphyrin. 150 mg Xanthoporphinogen werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1 ccm Eisessig mit 3 g 3-proc. Natriumamalgam eine Viertelstunde geschüttelt. Nach einigem Stehen krystallisierte das entstandene Ätioporphyrin aus, das abgesaugt und aus Pyridin umkrystallisiert wurde. Nach dem Schmelzpunkt 360° und der Krystallform (Schmetterlinge aus Chloroform–Methylalkohol) war es identisch mit dem zur Darstellung des Oxydationskörpers verwandten Ausgangsmaterial.

4,904 mg Subst.: 14,410 mg CO_2, 3,495 mg H_2O. — 2,733 mg Subst.: 0,292 ccm N (22°, 723 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 80,14	„ 7,97	„ 11,83.

Bildungsweise von Mesoporphyrin.

Das Gemisch aus 0,5 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrrolenyl)-methenbromhydrat und 0,55 g Bis-(2-Brom-3-methyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methenbromhydrat wurden unter Rühren allmählich in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Schon nach kurzer Zeit war das Porphyrinspektrum zu beobachten. Nach 2 stündigem Stehen wurde auf 300 g fein zerstoßenes Eis gegossen und mit NaOH neutralisiert, wobei das gebildete Mesoporyhyrin als Natriumsalz ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und zur Reinigung wieder in sehr verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung auf 1 Proc. NaOH-Gehalt gebracht. Das ausgeschiedene Natriumsalz

Digitized by Google

wurde abfiltriert, mit $^{n}/_{10}$-NaOH ausgewaschen und nach dem Trocknen mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Ausbeute: sehr schlecht, etwa 10 mg. Schmelzp. 206°. Mit analytischem Mesoester keine Depression.

3,479 mg Subst.: 0,297 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$ Ber. N 9,43 Gef. N 9,49.

Über Malonitril und Malonitrilkondensationen. II.;

von *Rudolf Schenck* und *H. Finken.*

(Mitarbeiter: P. Michaelis, K. Pape und Fr. Pleuger.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingelaufen am 31. März 1928.)

Dem vor kurzem[1]) veröffentlichten ersten Kapitel der Untersuchungen über die Kondensation des Malonitrils mit Säureestern lassen wir nunmehr die drei weiteren über die *Kondensation mit Ketonen*, über *Malonitril-Polymere* und über die Verwendung von *Malonitril* als *kryoskopisches Lösungsmittel* folgen.

Die Kondensation von Malonitril mit Ketonen

(bearbeitet von *K. Pape*).

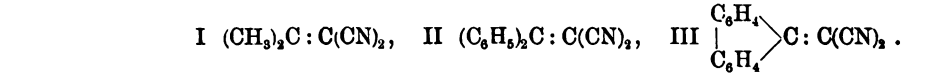
Mit drei verschiedenen aliphatischen und aromatischen Ketonen erhielten wir unter Wasserabspaltung gut krystallisierende Kondensationsprodukte von der allgemeinen Formel $R_1R_2C = C(CN)_2$. Das Zusammentreten zu diesen Äthylenverbindungen wird durch die Gegenwart von trocknem Ammoniakgas, von Diäthylamin oder von Natriumäthylat bewirkt; ihre Brauchbarkeit bei den verschiedenen Reak-

[1]) A. 462, 158 (1928).

Digitized by Google

tionen ist aber nicht immer gleich gut, bei jedem Reaktionspaare mußte das beste Kondensationsmittel experimentell festgestellt werden.

Von Ketonen wurden *Aceton*[1]), *Benzophenon*, *Fluorenon* und *Phenyl-biphenylketon* mit dem Malonitril zu verkoppeln gesucht. Bei den drei ersten gelang der Versuch ohne Schwierigkeiten und führten zu den Produkten I, II, III. Bei dem letzten verlief die Polymerisation des Malonitrils schneller als seine Umsetzung mit dem Keton, so daß das erwartete Äthylenderivat nicht gefaßt werden konnte.



Das *Dimethyldicyanäthylen* und das *Diphenyldicyanäthylen* sind gut krystallisierende, farblose Verbindungen. Malonitril und Aceton reagieren nach der Zugabe von etwas Natriumäthylat unter kräftiger Wärmeentwicklung.

Wesentlich ruhiger verläuft die Vereinigung von Benzophenon und Malonitril in Gegenwart von trocknem Ammoniak.

Der Schmelzpunkt der Diphenylverbindung liegt bei 136°. Die Dimethylverbindung schmilzt merkwürdigerweise erst bei 171,5°; anscheinend zersetzt sie sich in der Nähe dieser Temperatur unter Gasentwicklung. Diese Erscheinung hat uns veranlaßt zu prüfen, ob die Substanz nicht etwa durch das Erwärmen schon vor dem Schmelzen eine Änderung erfährt, bzw. ob das Acetonkondensationsprodukt wirklich monomolekular ist.

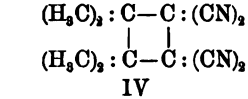
Zu diesem Zwecke haben wir Molekulargewichtsbestimmungen an dem frischen Präparate durchgeführt und andererseits an einem alten. Als kryoskopisches Lösungsmittel diente Eisessig. Die Rastsche Schnellmethode war wegen der geringen Löslichkeit des Stoffes in Campher und wegen des hohen Schmelzpunktes dieses Lösungsmittels nicht verwendbar. Bestimmungen lieferten das normale Molekulargewicht bei frischen Präparaten; mit älteren, vor mehreren Jahren

[1]) Kondensationen von Malonitrit mit Aceton und Acetylaceton führte vor uns aus G. J. Östling [Zentralbl. (1921); I, 613], dergl. solche mit Formaldehyd, Acet- und Benzaldehyd; K. Kaufmann vereinigte unter Einwirkung von Piperidin Malonitril mit Dimethoxybenzaldehyden und Terephtalaldehyd. Ber. 49, 1336 (1916); 50, 526 (1917); 52, 1433 (1919).

Digitized by Google

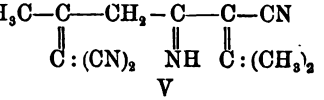
dargestellten, dagegen ergaben sich kleinere Depressionen, aus denen man auf das doppelte Molekulargewicht schließen muß.

Die Bildung von Doppelmolekülen bei der Acetonverbindung erinnert an die Bildung von 1,3-Dimethylcyclobutan-2,2,4,4-tetranitril bei der Kondensation von Malonitril[1]) mit Acetaldehyd. Es ist nicht ausgeschlossen, daß zwei Moleküle Dimethyldicyanäthylen beim Erwärmen und bei längerer Aufbewahrung zu einem Cyclobutanderivat IV



IV

,



V

zusammentreten. Allerdings sind auch noch andere Polymerisationsmöglichkeiten denkbar, z. B. eine gemäß V.

Ausgezeichnet läßt sich Malonitril mit *Fluorenon*[2]) kondensieren. Mischt man die alkoholischen Lösungen von Malonitril und Fluorenon miteinander, so tritt bereits Rotfärbung auf. Fügt man eine kleine Menge von Diäthylamin oder alkoholischem Ammoniak hinzu, so beginnt eine kräftige Reaktion unter Erwärmung, Rotfärbung und Abscheidung eines roten, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlages.

Die Reaktion ist so empfindlich, daß man sie einerseits zum Nachweis von Malonitril, andererseits zu dem von Fluorenon verwenden könnte. Man braucht die beiden Substanzen nur in etwas Alkohol zu lösen, zu erwärmen und ein paar Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzuzufügen, um die charakteristische Rotfärbung und Fällung zu erhalten.

Die Färbung des *Biphenylen-dicyan-äthylens* ähnelt sehr der des Thieleschen *Diphenylfulvens*, welches man durch Kondensation von Benzophenon mit Cyclopentadien erhält. Noch näher steht unsere Verbindung dem roten *Di-biphenylen-äthylen* VI und es ist bemerkenswert, welche starke bathochrome Wirkung dem Rest $=C(CN)_2$ hinzukommt.

Von den drei von uns dargestellten Äthylenderivaten ist nur das Dimethyläthylendicyanid zur Bromanlagerung befähigt. Den beiden aromatischen Verbindungen ist diese Fähigkeit ähnlich wie dem Tetraphenyläthylen verloren ge-

---

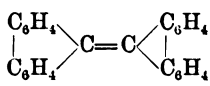
[1]) O. Diels, H. Gärtner u. R. Kaack, B. 55, 3444 (1922).

[2]) Herrn Generaldirektor Dr. Spilker danken wir bestens für Überlassung des für die Darstellung des Ketons erforderlichen Fluorens.

Digitized by Google

gangen. Im übrigen zeichnen sich beide Stoffe im Gegensatz zu dem Acetonkondensationsprodukt durch eine recht große Beständigkeit aus, die Präparate haben sich seit mehr als 3 Jahren unverändert erhalten.

Die Produkte der Einwirkung von Malonitril auf Ketone, welche wir bis jetzt als Äthylenabkömmlinge behandelten, können noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet werden. Offenbar leiten sie sich von den Ketonen dadurch ab, daß man den zweiwertigen Sauerstoff durch die zweiwertige Gruppe Dicyanmethylen ersetzt. Bezeichnen wir letzten mit Y, so ist die allgemeine Formel der dargestellten Stoffe $R_2C = Y$. Außer ihnen wären auch Verbindungen der Form $R.H.C = Y$ denkbar, Abkömmlinge von Aldehyden. O. Diels[1]) hat zwar solche bei seinen oben erwähnten Malonitril-Aldehydkondensationen nicht beobachtet, man ist aber wohl berechtigt, sie als Zwischenprodukte anzunehmen. Es würde ihnen die Formel VII—VIII beizulegen sein. Vermutlich führt ihre hohe Reaktionsfähigkeit sofort zu weiteren Umsetzungen.

VI 

VII $(CN)_2 : C : CH_2$,

VIII $(CN)_2 : C : CHCH_3$.

Es ist nun eine nicht uninteressante Frage, ob den Malonitrilabkömmlingen aus Aldehyden und Ketonen noch charakteristische Aldehyd- und Ketoneigenschaften erhalten geblieben sind, z. B. die Anlagerungsfähigkeit für Blausäure oder bei den Aldehydabkömmlingen die reduzierenden Eigenschaften.

Aus einigen der Dielsschen Beobachtungen könnte man schon jetzt Schlüsse auf die große Aktivität der Doppelbindungen von Dicyanäthylen (VII) und Dicyanpropylen (VIII) ziehen. Die Entstehung des beobachteten Methylen-bismalonitrils und Äthyliden-bismalonitrils (IX) kann man auf die Anlagerung von Malonitril an die genannten Aldehydabkömmlinge im Sinne nachstehender Gleichung zurückführen.

$$(NC)_2 : C = CRH + HCH(CN)_2 \longrightarrow (NC)_2 : CH—CRHCH(CN)_2.$$
IX

Weiter spricht für die Berechtigung einer solchen Be-

[1]) Vgl. O. Diels, H. Gärtner u. R. Kaack, B. 55, 3440 (1922).

Digitized by Google

trachtungsweise die von uns beobachtete Polymerisierbarkeit des Acetonkondensationsproduktes.

Über Untersuchungen nach dieser Richtung hoffen wir in einiger Zeit Mitteilung machen zu können.

Experimentelles.

1. *Dimethyldicyanäthylen.*

6,6 g Malonitril und 10 ccm Aceton werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von etwa 0,75 g Kalium in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die Lösung erwärmt sich sofort. Sie wird zuerst gekühlt und dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden etwa beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Nach 4 Tagen werden die weißen Krystalle abfiltriert und auf dem Filter mit wenig Alkohol gewaschen. 7,5 g Substanz werden erhalten = 70 Proc. Ausbeute. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine weitere Menge eines weniger sauberen Produktes gewonnen werden.

In Aceton, Eisessig, Äther und Alkohol ist das Dimethyldicyanäthylen löslich. Aus Alkohol läßt es sich umkrystallisieren.

0,2007 g Subst.: 0,4995 g CO_2, 0,1020 g H_2O. — 0,1870 g Subst.: 0,4650 g CO_2, 0,0937 g H_2O. — 0,1432 g Subst.: 32,5 ccm N (21°, 765 mm). — 0,1459 g Subst.: 33 ccm N (21, 764 mm).

$C_6H_6N_2$	Ber.	C 67,92	H 5,66	N 26,41
	Gef.	„ 67,89, 67,84	„ 5,68, 5,60	„ 26,40, 25,54.

Mol.-Gew.-Best. frisches Präparat (kryoskop.) in Eisessig: 0,1471 g Substanz, 32,2466 g Lösungsmittel, 0,140° Depression.

Ber. M 106 Gef. M 127.

Bei einem 2 Jahre alten Präparate gaben 0,0686 und 0,1037 g Subst. 24,8906 und 25,9600 g Lösungsmittel. 0,07° und 0,06° Depression.

Ber. M 212 Gef. M 153,6 und 259,7.

2. *Diphenyl-dicyanäthylen.*

6,6 g Malonitril und 18 g Benzophenon werden in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst und 1 Stunde lang trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich dabei merk-

Digitized by Google

lich. Nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Nach etwa 4 Tagen werden die Krystalle abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. 3 g Substanz werden erhalten. Aus der Mutterlauge scheidet sich im Verlaufe von einigen Wochen noch eine geringe Menge der Verbindung ab. Sie ist löslich in Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol. Die Krystallisation erfolgt am besten aus Alkohol. Schmelzp. 136°.

0,1485 g Subst.: 0,4544 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,1560 g Subst.: 0,4770 g CO_2, 0,0598 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 133 ccm N (19°, 763 mm). — 0,1015 g Subst.: 10,6 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$	Ber.	C 83,47	H 4,34	N 12,17
	Gef.	„ 83,55, 83,42	„ 4,45, 4,29	„ 12,32, 12,18.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0,0038 g Subst, 0,2580 g Lösungsmittel, 2,5° Depression.

Ber. M 230 Gef. M 235.

3. *Biphenylen-dicyanäthylen.*

18 g Fluorenon werden in 900 g absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6,6 g Malonitril in 100 ccm Alkohol versetzt. Dann wird 2—3 Minuten lang über Ätznatron getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet oder 2 ccm über metallischem Natrium destilliertes Diäthylamin hinzugegeben. Nach 5 Minuten beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes in schönen roten Nadeln. Nach $^1/_4$ Stunde ist die gesamte Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach einigen Stunden ist der Prozeß beendigt, die Krystalle werden abfiltriert und auf dem Filter wiederholt mit kaltem 96-proc. Alkohol gewaschen. Erhalten werden 19,8 g Fluorendicyanäthylen, einer Ausbeute von 86,8 Proc. entsprechend.

Die Verbindung läßt sich aus heißem Eisessig umkrystallisieren. Löslichkeit 1:40, in heißem Alkohol 1:250. Schmelzp. 213°.

0,1356 g Subst.: 0,4192 g CO_2, 0,0405 g H_2O. — 0,1451 g Subst.: 0,4478 g CO_2, 0,0447 g H_2O. — 0,1561 g Subst.: 16,9 ccm N (20° 764 mm). — 0,1350 g Subst.: 14,4 ccm N (20°, 763 mm).

Digitized by Google

$C_{16}H_8N_2$	Ber.	C 84,21	H 3,50	N 12,20
	Gef.	„ 84,34, 84,19	„ 3,34, 3,44	„ 12,65, 12,43.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0,3452 g Campher, 0,0025 g Subst., 12,5° Depression.

Ber. M 228 Gef. M 231.

Die Polymeren des Malonitrils

(bearbeitet von *Fr. Pleuger* und *K. Pape*).

1. Bei den Versuchen Oxalsäureester mit Malonitril in Gegenwart von Natriumäthylat oder von Diäthylamin zu kondensieren, erhitzten wir das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade, und zwar ziemlich lange. Dabei färbte sich die Flüssigkeit rotbraun und es fiel nach einiger Zeit ein grauer Niederschlag aus, der sich leicht abfiltrieren läßt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Produkt war fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Geeignet zum Lösen und Umkrystallisieren erwiesen sich Pyridin, Anilin und konz. Ameisensäure. Aus der Lösung in Pyridin und in Ameisensäure fällt er auf Wasserzusatz wieder aus. Das gefällte Präparat ist weiß, zeigt aber keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Bei 290° fängt die Substanz an, sich dunkel zu färben und schmilzt dann langsam. Das Verhalten zeigt, daß man es mit einem Stoff von ziemlich hohem Molekulargewicht zu tun hat.

Die analytische Untersuchung ergab die Zusammensetzung $(C_3N_2H_2)_n$, die Werte für C, H und N sind die gleichen wie für das Malonitril. Über die Größe von n orientierte eine Molekulargewichtsbestimmung, welche wegen der Schwerlöslichkeit des Stoffes in den meisten kryoskopischen Lösungsmitteln ebullioskopisch in Pyridinlösung ausgeführt werden mußte. Es ergab sich dabei das Molekulargewicht zu 190, die Formel also zu $(C_3H_2N_2)_3$. Der Stoff sei als Tris-malonitril I bezeichnet.

2. Es ist nicht das einzige geblieben. Bei den Versuchen, Malonitril mit Ketonen zu Kondensationsprodukten zu vereinigen, zeigte sich, daß das Biphenyl-phenylketon durch gasförmiges Ammoniak und durch Diäthylamin nicht mit dem Nitril in Reaktion zu bringen war. Das Keton

Digitized by Google

war dabei unverändert geblieben, nicht aber das Malonitril. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Einwirkung von Ammoniakgas auf Malonitril allein zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde Malonitril in Benzol aufgeschlämmt und Ammoniak durch die Suspension geleitet. Plötzlich begann unter schwacher Wärmeentwicklung die Umwandlung des festen Stoffes in ein rotbraunes Öl, welche schließlich die gesamte Menge ergriff. In dem Benzol schwimmen am Schluß der Umwandlung keine Krystalle mehr herum; man hat zwei Flüssigkeitsschichten, welche durch vorsichtiges Abgießen des Benzols leicht voneinander zu trennen sind. Gießt man das schwere Öl in eine flache Schale und rührt des öfteren mit einem Glasstäbchen um, erstarrt die Masse im Laufe einer halben Stunde zu einem gelben Krystallbrei. Man kann den Stoff aus warmem Alkohol umlösen, muß aber darauf achten, daß die Temperatur von 50° nicht überschritten wird; bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregel entstehen sonst leicht rotbraune Zersetzungsprodukte. Der bei 218° schmelzende Stoff ist löslich in Aceton, Wasser, Eisessig und Alkohol. Seine Zusammensetzung ist die gleiche wie die des Polymeren Nr. 1 und auch die Molekulargewichtsbestimmung, die bei der Löslichkeit des Stoffes in Campher nach Rast durchgeführt werden kann, ergibt ein hohes Molekulargewicht von 225. Die Verbindung, das *Tris-malonitril II*, ist also ebenfalls trimer.

3. Sehr merkwürdige Erscheinungen zeigen sich beim Erhitzen der Substanz auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt. Man führt den Versuch am besten so aus, daß man mehrere Gramm des Polymeren II in ein dickwandiges, weithalsiges Reagenzglas bringt, das mit einem gutsitzenden, durchbohrten Stopfen, durch dessen Öffnung ein U-förmiges Gasableitungsrohr führt, verschlossen ist. Das äußere Ende des Rohres bringt man in einen mit etwas Pyridin gefüllten Erlenmeyerkolben und läßt es ein klein wenig in die Flüssigkeit eintauchen. Setzt man das Reagenzglas in ein Schwefelsäurebad, dessen Temperatur man langsam und vorsichtig steigert, so schmilzt das Polymere II bei 218°. Bei 222°

Digitized by Google

tritt eine heftige Reaktion ein, bei welcher Wärme entwickelt und ein Teil des Umwandlungsproduktes zum Verdampfen gebracht wird.

Die Umwandlung erinnert an die Polymerisation des Cyanamids zum Dicyandiamid oder die der Cyansäure zur Cyanursäure.

Die größte Menge des neuen Stoffes setzt sich an den Glaswänden ab, eine kleine Menge wird durch das vorgelegte Pyridin zurückgehalten. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch Pyridin aus der Apparatur herauslösen. Aus dem Filtrat wird durch wenig Wasser der Stoff ausgefällt, getrocknet und aus siedender Ameisensäure umkrystallisiert. Aus dem erkaltenden Lösungsmittel scheiden sich schöne, goldglänzende Nadeln aus, welche in der Nähe von 300° unter Verkohlen schmelzen. Der Stoff löst sich in Pyridin, Ameisensäure, Anilin und Phenol.

Auch seine Analyse ergibt ein Malonitril-Polymeres, die kryoskopisch unter Verwendung von Phenol als Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung das Molgewicht 213, also wieder das eines Trimeren, dem wir die Bezeichnung *Tris-malonitril III* geben.

Unser Bericht zeigt, daß die Eigenschaften der Polymeren I und III einander sehr ähnlich sind. Ihre Löslichkeitsverhältnisse zeigen weitgehende Übereinstimmung, die Krystallnädelchen zeigen fast dasselbe Aussehen, unterscheiden sich aber etwas in der Färbung. Der Schmelzpunkt von I liegt bei 290°, der von III bei 300°. Leider bringen Mischproben keine Entscheidung über die Frage, ob die beiden Stoffe identisch sind oder nicht, da wir es nicht mit einem reinen Schmelzvorgange, sondern mit einem Schmelzen unter Zersetzung zu tun haben.

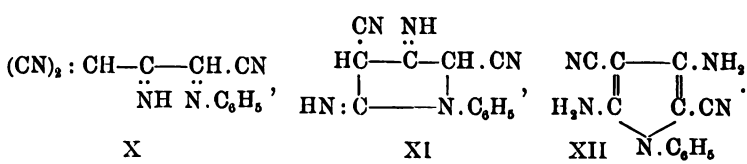
Die Identität der Polymeren I und III ist sehr wahrscheinlich; wir wagen es aber nicht, sie als sicher zu bezeichnen. Besteht sie, so hätten wir mit zwei, in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten stark voneinander verschiedenen Trimeren, dem eben behandelten stabilen und dem instabilen II, welches interessanter chemischer Umsetzungen fähig ist, zu tun.

Digitized by Google

4. Das polymere Malonitril II setzt sich mit siedendem Anilin um. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch kalten Alkohol aus dem Reaktionsgemisch ausfällen. Nach einigem Schütteln erscheint das Einwirkungsprodukt in Form kleiner gelber Krystallnadeln. Der Stoff schmilzt bei 236° unter Schwarzwerden. Es ist löslich in Pyridin, Phenol, Campher und heißem Alkohol. Die Elementaranalyse stimmt einigermaßen zu der Formel $C_{12}H_9N_5$, insbesondere ist der relativ kleine Wasserstoffwert mit ihr im Einklange. Das Molekulargewicht wurde in Phenol kryoskopisch zu 215 ermittelt; für die angegebene Formel würde der theoretische Wert 223 sein.

Aus dem Vergleich der Formeln $C_9H_6N_6$, C_6H_7N und $C_{12}H_9N_5$ folgt, daß bei der Einwirkung von Anilin der Komplex $C_3N_2H_4$ abgespalten worden ist, also zwei Wasserstoffatome mehr als beim Ausscheiden eines Malonitrilmoleküls aus dem Trimeren und Eintritt von Anilin erforderlich gewesen sein würden. Bei den Malonitrilumsetzungen beobachtet man nicht selten das Auftreten von Blausäure; es liegt nahe, deren Bildung auch hier anzunehmen; erfolgt die Umsetzung in der Richtung $H_2 + C_3H_2N_2 = HCN + H_3C.CN$, so würde Acetonitril als zweites Abspaltungsprodukt entstehen und leichtflüchtig aus dem siedenden Anilin entweichen. Der abgespaltene Wasserstoff kann entweder aus dem zurückbleibenden Malonitril-dimeren oder der Aminogruppe des Anilins geliefert werden.

Zu beachten ist aber, daß die erwähnten möglichen Abspaltungsprodukte nicht als solche beobachtet worden sind, es handelt sich bei dieser Überlegung um einen ersten Versuch, den Umsetzungsmechanismus verstehen zu lernen. Für die Konstitution des Anilinanlagerungsproduktes bestehen mehrere Möglichkeiten, die offener Ketten oder von Ringgebilden. Als Beispiele geben wir drei Formeln, X, XI, XII, von denen wir XII für die wahrscheinlichste halten.



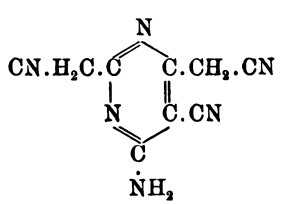
X XI XII

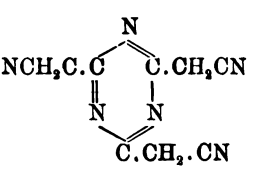
Digitized by Google

5. Wir gehen kaum fehl, wenn wir annehmen, daß sich die Verknüpfung des einzelnen Malonitrilmoleküls in ähnlicher Weise vollzieht, wie das Zusammentreten der aliphatischen Säure-mononitrile zu Iminen von β-Ketonsäurenitrilen und schließlich zu Pyrimidinabkömmlingen, den Cyanalkinen.

Beim Malonitril mit seinen zwei Cyangruppen besteht eine größere Mannigfaltigkeit von Zusammenschlußmöglichkeiten wie bei den Mononitrilen. Ohne besondere Untersuchungen ist es nicht möglich, Konstitutionsformeln aufzustellen. Wohl aber läßt sich zeigen, daß sich Imine von β-Ketonsäurenitrilen, in denen drei Malonitrilmoleküle vereinigt sind, zwanglos vorstellen lassen. Die Vereinigung zu diesen Gebilden kann sogar in mehr als einer Weise erfolgen. Vielleicht gehört das Polymere II in diese Gruppe.

Im Einklang damit würde die Umlagerungsfähigkeit zu einem stabilen Ringgebilde stehen, wie sie in den Polymeren III bzw. I vorzuliegen scheinen. Ein trimeres Malonitril von der Formel XIII würde das volle Analogon zu

XIII 

, XIV 

,

den Cyanalkinen der einfacheren Säurenitrile sein; aber auch die Formel XIV käme in Frage.

Analytisches.

Tris-Malonitril I.

0,2102 g Subst.: 0,4178 g CO_2, 0,0647 g H_2O. — 0,1784 g Subst.: 6,5 ccm N (24°, 763 mm).

$C_3H_2N_2$	Ber.	C 54,52	H 3,05	N 42,42
	Gef.	„ 54,25	„ 3,44	„ 42,04.

Mol.-Gew.-Best. in Pyridin (ebull.): 0,1172 g Subst.: 15,04 g Pyridin, 0,113° Erhöhung. — 0,2446 g Subst.: 15,04 g Pyridin, 0,230° Erhöhung.

$(C_3H_2N_2)_3$	Ber. M 198	Gef. M 190.	

Digitized by Google

Tris-Malonitril II.

0,2092 g Subst.: 0,4110 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1675 g Subst.: 0,3332 g CO_2, 0,0458 g H_2O. — 0,0928 g Subst.: 34,4 ccm N (19°, 743 mm). — 0,1240 g Subst.: 45,2 ccm N (19°, 756 mm).

$C_3H_2N_2$	Ber.	C 54,54	H 3,03	N 42,42
	Gef.	„ 54,27, 53,60	„ 3,01, 3,06	„ 43,39, 42,36.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0,0098 g Subst., 0,2489 g Lösungsmittel, 7° Depression.

$(C_3H_2N_2)_3$ Ber. M 198 Gef. M 225.

Tris- Malonitril III.

0,1951 g Subst.: 0,3905 g CO_2, 0,0530 g H_2O. — 0,1211 g Subst.: 0,2420 g CO_2, 0,0336 g H_2O. — 0,1340 g Subst.: 48,6 ccm N (18, 761 mm). — 0,1091 g Subst.: 39,6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_3H_2N_2$	Ber.	C 54,54	H 3,03	N 42,42
	Gef.	„ 54,60, 54,52	„ 3,04, 3,10	„ 42,54, 42,60.

Mol-Gew.-Best. in Phenol (kryoskopisch): 0,0390 g Subst., 37,6090 g Phenol, 0,035° Depression.

$(C_3H_2N_2)_3$ Ber. M 198 Gef. M 213.

Anilinkondensationsprodukt aus dem Tris-Malonitril II.

0,1996 g Subst.: 0,4699 g CO_2, 0,0708 g H_2O. — 0,0792 g Subst.: 0,1856 g CO_2 (Chromschwefelsäureverbrennung). — 0,0618 g Subst.: 16,4 ccm N (22°, 758 mm). — 0,0791 g Subst.: 1,58 ccm n-HCl. Kjeldahl.

$C_{11}H_9N_5$	Ber.	C 64,57	H 4,93	N 31,34
	Gef.	„ 64,23, 63,93	„ 3,96	„ 30,62, 30,29.

Mol.-Gew.-Best. in Phenol (kryoskopisch): 0,0692 g Subst.: 20,4407 g Phenol, 0,116° Depression.

Ber. M 223 Gef. M 215.

Malonitril als kryskopisches Lösungsmittel (bearbeitet von *Fr. Pleuger*).

Bereits oben haben wir darauf hingewiesen, daß uns größere Malonitrilmengen zur Verfügung waren. Bei dem für kryoskopische Zwecke bequem gelegenen Schmelzp. 31,5° und seinem großen Lösungsvermögen für Stoffe verschiedenster Art sowie bei der Leichtigkeit seiner Wiedergewinnung gingen wir daran, seine Brauchbarkeit für Molekulargewichtsbestimmungen zu untersuchen und das Lösungsmittel hinsichtlich seiner Einflüsse auf die gelösten Stoffe mit anderen Nitrilen zu vergleichen.

Digitized by Google

Durch eine solche Untersuchung konnte eine Lücke in der Kenntnis der Nitrile ausgefüllt werden. Acetonitril und Benzonitril sind schon längst als brauchbare Lösungsmittel für ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen verwendet worden und dem Nitril der Bernsteinsäure, dem Äthylencyanid sind von Bruni und Manuelli eingehendere Studien gewidmet worden, welche sehr interessante Verhältnisse zutage gebracht haben.

Abgesehen vom Dicyan zeigen die Nitrile auffallend hohe Dielektrizitätskonstanten; die Messungen Waldens haben für diese Größe die folgenden Werte:

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Schmelzpunkt
Blausäure	95,0	flüssig
Acetonitril	36,4	„
Glykolsäurenitril . . .	67,4	„
Dicyan	2,52	Gas
Malonitril	46,3	31,5°
Bernsteinsäuredinitril .	57,3—61,0	54,5°

Erfahrungsgemäß besitzen Lösungsmittel mit hohen Dielektrizitätskonstanten die Fähigkeit, gelöste Stoffe weitgehend zu dissoziieren, lösliche Salze in ihre Ionen zu spalten und zu Assoziationen neigende Moleküle gegen Doppelmolekülbildung zu schützen. Die Beobachtungen stehen im besten Einklang mit theoretischen Anschauungen, wie sie insbesondere von W. Nernst entwickelt worden sind. Es ist hier nicht der Ort, die Beziehungen der Eigentümlichkeiten der Lösungsmittel zu der Dielektrizitätskonstanten zu erörtern; die Antwort auf die Fragen nach der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konstitution der organischen Verbindungen, nach dielektrophoren und dielektrogenen Gruppen, findet man in den Arbeiten P. Waldens.

Die Messungen führten wir in einem geschlossenen Beckmannschen Apparat mit elektromagnetischer Rührung aus und sorgten durch wiederholtes Destillieren des Malonitrils im Vakuum für ein ganz reines Lösungsmittel. Auch auf die Reinheit der gelösten Stoffe legten wir besonderen Wert. Zur Eichung des Malonitrils und zur Bestimmung

Digitized by Google

seiner molekularen Gefrierpunktserniedrigung benutzten wir *Oxalsäuredimethylester*, *Benzophenon* und *p-Nitrophenol.*

In der Tabelle bedeutet:

L die Menge des Lösungsmittels in Grammen,
a die abgewogene in L gelöste Substanz in Grammen,
d die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung,
Δ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (1 Mol in 100 g Lösungsmittel).
M das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht erhalten aus der Formel $M = \frac{\Delta . a . 100}{L . d}$,
i der Koeffizient $\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$.

L	a	d	M	Δ	Δ_{Mittel}
		Gelöst Oxalsäuredimethylester.			
23,1085	0,0711	0,130°	118,07	49,85[5]	
	0,1677	0,304		49,46	
	0,2949	0,525		48,54	
	0,4201	0,750		48,71	
		Gelöst Benzophenon.			
23,0804	0,0763	0,088°	182,15	48,49	48,90
	0,1479	0,168		48,54	
	0,2329	0,270		48,74	
		Gelöst para-Nitrophenol.			
23,3165	0,1385	0,220°	139,08	47,09	
	0,2266	0,395		51,81	
	0,2993	0,482		47,74	

Das Mittel der gefundenen Konstanten beträgt 48,90; diesen Wert haben wir bei allen folgenden Untersuchungen über die Molekulargröße stark zu Assoziationen neigender gelöster Substanzen zugrunde gelegt. Durch K. Klostermann[1]) war die Gefrierpunktskonstante etwas höher gefunden worden, nämlich zu 50,03 (bei der Bestimmung waren Benzophenon und Benzil als gelöste Stoffe verwendet), also ein nur wenig höherer Wert als der jetzige mit etwas verbesserten Hilfsmitteln erhaltene.

[1]) Dissertation Münster 1918.

Digitized by Google

Die Konstante kann zur Ermittlung der Schmelzwärme Verwendung finden unter Benutzung der Van't Hoffschen Beziehung

$$\varrho = -\frac{0{,}02\,T^2}{\Delta},$$

wo T die absolute Schmelztemperatur 309,6 bedeutet, sie ergibt sich zu 37,92 cal für 1 kg und für ein Mol zu 2,5 cal.

Die molare Schmelzwärme des Bernsteinsäurenitrils ist wesentlich kleiner, nämlich 0,94 cal, was nach P. Walden auf eine außergewöhnliche Eigenassoziation dieses Dinitriles schließen läßt. Dem würde beim Malonitril im flüssigen Zustande ein wesentlich geringerer Assoziationsgrad entsprechen, den Erwartungen entgegen. Von P. Walden[1]) und R. Swinne[1]) ist der Temperaturkoeffizient der mole-

L	*a*	*d*	M	In Bernsteinsäuredinitril fanden B. u. M. folg. Mittelwerte
	Gelöst Wasser, Mol.-Gew. 18,02.			
22,1477	0,2912	2,948°	22,147	24,95
23,5736	0,1068	1,040	23,573	
	Gelöst Benzoesäure, Mol.-Gew. 122,08.			
25,9385	0,1313	0,182°	136,04	178,60
25,9385	0,2921	0,410	134,80	
22,5032	0,1534	0,240	138,90	
	Gelöst Salicylsäure, Mol.-Gew. 138,08.			
20,2394	0,1512	0,204°	179,07	218,3
	0,2025	0,272	179,88	
24,4780	0,1984	0,220	180,17	
	0,2327	0,258	180,20	
	Gelöst Urethan, Mol.-Gew. 89,08.			
22,7212	0,2858	0,601°	102,17	106,0
	0,6092	1,231	106,50	
	Gelöst Harnstoff, Mol.-Gew. 60,06.			
26,3332	0,0628	0,150°	77,75	—
	0,1174	0,273	79,86	
	0,1674	0,382	81,38	
	0,2457	0,557	81,92	
22,7072	0,0892	0,243	79,05	

[1]) Z. phys. Ch. 79, 717 (1912).

Digitized by Google

kularen Oberflächenenergie beim geschmolzenen Malonitril, welcher die Assoziation zu schätzen gestattet, gemessen worden. Es ergibt sich aus ihren Messungen zwar ein ziemlich hoher aber doch nur halb so großer Betrag als beim Bernsteinsäuredinitril.

Wir haben den Vergleich zwischen Bernsteinsäurenitril und Malonitril weiter fortgeführt, indem wir den Einfluß dieses Lösungsmittels auf den molekularen Zustand gelöster OH- und NH_2-Gruppen enthaltender, erfahrungsgemäß stark zu Assoziationen neigender Substanzen studierten und die erhaltenen Werte den von Bruni und Manuelli[1]) bei dem Bernsteinsäurenitril erhaltenen gegenüberstellten.

Als gelöste Substanzen benutzten wir *Wasser*, *Benzoe-* und *Salicylsäure*, *Urethan* und *Harnstoff*. Die Messungsergebnisse sind die in der Tabelle S. 281 angegebenen.

Abgesehen vom Urethan werden also die verglichenen Stoffe in Malonitrillösung stärker depolymeriert als in Bernsteinsäuredinitrillösung.

L	*a*	*d*	M	*i*	in Bernsteinsäuredinitril	
					M	*i*
		Natriumjodid, Mol.-Gew. 149,92.				
21,528	0,2179	0,495	99,99	1,49	—	—
	0,4216	1,010	94,82	1,58		
		Kaliumjodid, Mol.-Gew. 166,02.				
25,6204	0,1328	0,223	113,67	1,46	132	1,26
	0,3090	0,520	113,45	1,46	126	
25,3116	0,0808	0,140	114,54	1,46	128	1,32
		Tetramethylammoniumjodid, Mol.-Gew. 201,05.				
24,0848	0,1759	0,295	123,01	1,63		
	0,3348	0,550	123,50	1,62	—	—
22,7318	0,1644	0,289	122,37	1,62		
	0,2742	0,478	123,40	1,62		
		Tetraäthylammoniumjodid, Mol.-Gew. 257.				
—	—	—	—	—	142,4	1,80
					134,3	1,89

[1]) Z. f. Elektrochem. (1905), 460.

Digitized by Google

Da auch das *p-Nitrophenol*, das in vielen Lösungsmitteln Doppelmoleküle bildet, sich mit dem normalen Molekulargewicht in Malonitril löst, ist unser Lösungsmittel als dissoziierendes zu betrachten. Auffallend ist nur, daß seine dissoziierende Kraft stärker ist als die des Bernsteinsäuredinitrils mit seiner höheren Dielektrizitätskonstante. Es ist ja aber bekannt, daß Dissoziationskraft und Dielektrizitätskonstante nicht immer streng parallel gehen.

Von besonderem Interesse schien uns die Untersuchung von *binären Salzen* in Malonitril zu sein, deshalb haben wir die Lösungen von *Natriumjodid*, *Kalium-* und *Tetramethylammoniumjodid* kryoskopisch studiert.

Die untersuchten binären Jodide zeigen also in Malonitril ebenfalls eine weitgehende Aufspaltung in ihre Ionen und zwar beim Kaliumjodid sogar eine stärkere als in dem Bernsteinsäuredinitril.

Aus diesen Messungen läßt sich entnehmen, daß das Malonitril ein brauchbares, gut dissoziierendes Lösungsmittel darstellt. Da es ziemlich wertvoll ist, muß man darauf bedacht sein, es nach den kryoskopischen Messungen wiederzugewinnen. Das macht keinerlei Schwierigkeiten, da es sich durch eine oder mehrere Vakuumdestillationen leicht reinigen läßt.

Über das bicyclische 2,6-Methylenpiperidin;

von *Julius v. Braun*, *Werner Haensel* und *Friedrich Zobel*.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

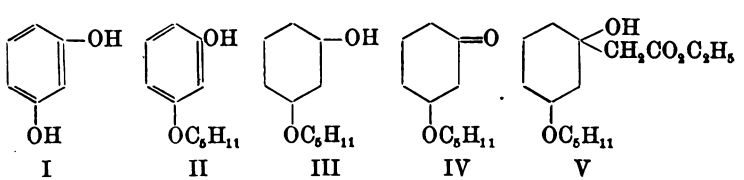
(Eingelaufen am 11. April 1928.)

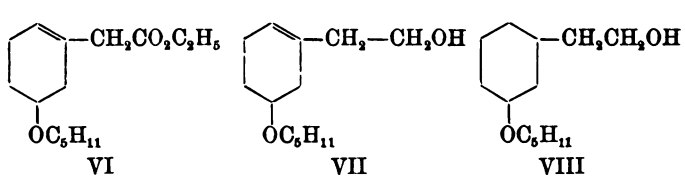
Der eine von uns und R. S. Cahn konnten unlängst[1]) bei ihren die Konstitutionsfrage des Kodeins betreffenden Versuchen zeigen, daß die zwei im Verhältnis von *cis-* und

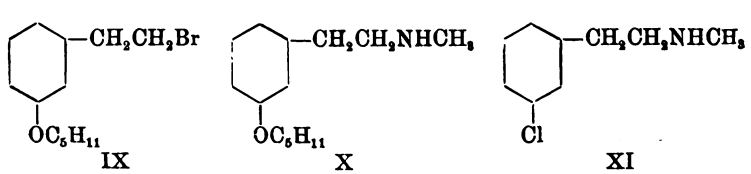
[1]) A. **451**, 55 (1926).

Digitized by Google

trans-Isomerie zueinander stehenden gechlorten Tetrahydronor-methylmorphimethine wenig Neigung zur Aufeinanderwirkung des Halogens und der sekundären NH-Gruppe zeigen. Sie erblickten darin eine wichtige Stütze für die Auffassung, daß das Chlor und die stickstoffhaltige Seitenkette in meta- und nicht in ortho-Stellung zueinander stehen, d. h. daß eine der zwei Haftstellen des stickstoffhaltigen Ringes im Morphin sich nicht, wie lange Zeit angenommen worden ist, am C-Atom 5, sondern, wie zuerst Gulland und Robinson aus anderen Gründen angenommen hatten, am C-Atom 13 befindet. — Die im folgenden beschriebenen Versuche hatten zum Ausgangspunkt den Wunsch, die Frage der Aufeinanderwirkung der beiden im komplizierten Morphimethinmolekül befindlichen Atomgruppen zunächst an einem einfachen Modell zu prüfen, und zwar bot sich als solches in erster Linie das 3-Chlor-cyclohexyl-äthyl-methylamin (XI). Seine Synthese haben wir in verschiedenen Anläufen in Angriff genommen und stellten schließlich fest, daß der folgende vom Resorcin ausgehende Weg in zwar sehr langwieriger, aber sicherer Weise zum Ziele führt.







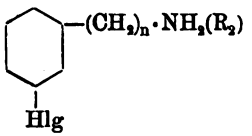
Digitized by Google

Allerdings sind die Verluste an Material, die sich auf diesen zehn Etappen häufen, so gewaltig — aus je 800 g Resorcin und 1 kg Isoamylbromid gelingt es nicht mehr als 1,5 g von der Ätherbase X rein zu fassen —, daß es uns nicht möglich war, das Endglied der ganzen Versuchsreihe, die Chlorbase XI, in absolut reiner Form zu isolieren, geschweige denn ihre Zerlegung in die in ihr wohl vorliegenden zwei Modifikationen zu versuchen. Wir konnten lediglich feststellen, daß eine merkliche intra- bzw. extramolekulare Veränderung dieser Base ebensowenig stattzufinden scheint, wie das bei den Morphimethinderivaten der Fall ist, sind uns aber natürlich bewußt, daß eine sichere Klärung dieser Frage eine Wiederholung der Versuche mit noch größeren Substanzmengen und unter Variation der Versuchsbedingungen erfordern würde. Vom Standpunkt der Morphinchemie halten wir übrigens eine solche Klärung heute nicht mehr in dem Maße für notwendig wie zur Zeit, als wir unsere Untersuchung begannen, da durch die inzwischen von Schöpf[1]) mitgeteilten Beobachtungen die Haftstelle 13 des N-haltigen Ringes im Morphin weiter stark an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Wir glauben aber, daß abgesehen von den Beziehungen zur Chemie des Morphins, die auf dem Weg zur Base XI von uns gesammelten Erfahrungen manches enthalten, was für das präparative Arbeiten im Gebiete hydroaromatischer Verbindungen nicht ohne Interesse ist und daher eine Beschreibung rechtfertigt. — Bei der Inangriffnahme unserer Versuche schwebte uns nun von vornherein der Wunsch vor, nach Möglichkeit nicht im engen Gebiete der Base XI zu bleiben, sondern, darüber hinausgreifend, in etwas allgemeinerer Weise das Verhalten von Basen des Typus XII zu untersuchen. Nachdem der zum Keton IV führende Weg einmal geebnet war, gelang es uns verhältnismäßig leicht, im Sinne der nachstehenden Formeln zunächst zum einfachsten Repräsentanten von diesem Typus mit $n = 0$ (XV) zu gelangen und sein Verhalten genau zu untersuchen.

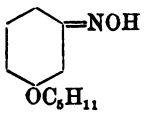
---

[1]) A. 452, 211 (1927).

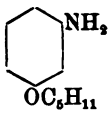
Digitized by Google



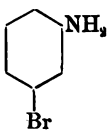
XII



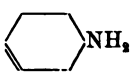
XIII



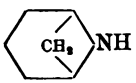
XIV



XV



XVI



XVII

Diese Untersuchung zeigte zunächst, daß die unter dem Einfluß von Alkali stattfindende Veränderung der gebromten Base überraschenderweise nur zum geringen Teil (etwa 25 Proc.) extramolekular und daß sie zu 75 Proc. intramolekular verläuft und daß ferner die Produkte der extramolekularen Veränderung verhältnismäßig einfacher Art sind: Produkte, die durch Zusammentritt einer größeren Zahl von Molekülen unter HBr-Austritt zustande kommen, treten an Menge sehr zurück gegenüber dem aus drei Molekülen entstehenden Triamin $C_6H_9NH.C_6H_{10}NH.C_6H_{10}NH_2$ und namentlich dem aus 2 Molekülen sich bildenden Diamin $C_6H_9NH.C_6H_{10}NH_2$, in welchem das linke Glied, wie im Versuchsteil gezeigt wird, den Tetrahydroanilinrest bedeutet. — Den weit interessanteren Teil des Umwandlungsproduktes von XV liefert aber die intramolekulare Veränderung: dieser Teil erweist sich als annähernd äquimolekulares Gemisch des primären durch BrH-Austritt im Ring entstandenen Tetrahydroanilins (XVI) und eines sekundären Amins, dem kaum eine andere Formel als die des *2,6-Methylenpiperidins*, bzw. 1,3-Iminocyclohexans (XVII) erteilt werden kann. Während wir auf die Isolierung von XVI verzichten mußten, da wir es von XVII durch Einwirkung von salpetriger Säure abtrennten[1]), gelang es uns, die Iminobase fast frei von XVII zu fassen: sie erscheint als Derivat des Trimethylenimins, ist, wie die bisher bekannten

[1]) Aus diesem Grunde ist die in der Formel angenommene Lage der Doppelbindung noch unsicher.

Digitized by Google

einfacheren (monocyclischen) Derivate dieses N-haltigen Vierrings[1]) beständig gegen Alkali, wird auch von verdünnten Säuren nicht merklich aufgespalten, läßt sich aber katalytisch unter Aufnahme von 2H in das Aminocyclohexan überführen. Vom spannungstheoretischen Standpunkt ist ihre leichte und ergiebige Entstehung aus XV in Anbetracht der so leicht vor sich gehenden Bildung von Tetrahydrobenzolderivaten aus Cyclohexanverbindungen vielleicht noch merkwürdiger als die Bildung C-alkylierter Trimethyleniminderivate aus γ-gebromten Alkylaminen; es scheint, daß hier, wie auch sonst vielfach im Gebiete heterocyclischer Stoffe, unsere theoretischen Vorstellungen zur lückenlosen Erfassung der tatsächlichen Verhältnisse noch nicht ganz ausreichen und wir hoffen, daß gerade das genauere Studium dieses dem Pinan ähnlichen bicyclischen Imins und seiner in ähnlicher Weise wohl aufzubauender Analoga ein für die Vertiefung unserer theoretischen Vorstellungen verwertbares Material liefern wird.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der halogenhaltigen Basen XI und XV mit dem Cyclohexanring haben wir zuerst versucht, den Resorcinmono*äthyl*äther zu verwenden: wir stellten aber fest, daß er bei der katalytischen Hydrierung in recht großem Umfang neben seinem Hexahydroderivat Äthylalkohol und Cyclohexanol liefert und daß die Herausarbeitung des Hexahydroresorcinmonoäthyläthers wegen des im Vergleich zum Hexanol ziemlich niedrigen Siedepunktes mit zu großen Verlusten verbunden ist. Bei den homologen Äthern des Resorcins ist zwar die Cyclohexanolbildung im ganzen keine geringere, aber die Abtrennung des Hexahydroäthers vom Cyclohexanol wird durch das Ansteigen der Siedepunkte immer mehr erleichtert, so daß schon beim Monobutyl- und noch mehr beim Monoamyläther die Reaktion sich mit wesentlich besserer Ausbeute durchführen läßt.

Resorcin-monoisoamyläther (II).

Läßt sich mit einer Ausbeute von etwas über 40 Proc. der Theorie gewinnen, wenn man zu einer Lösung von

[1]) Vgl. insbesondere die Arbeiten von M. Kohn und seinen Schülern M. 28, 423, 461, 479 (1907); A. 351, 134 (1907).

Digitized by Google

175 g (1 At.) Na in 2,5 Liter Alkohol 800 g (1 Mol) Resorcin gibt und auf dem Wasserbade innerhalb von 8 Stunden 1 kg Isoamylbromid (1 Mol) zutropfen läßt. Man gießt vom NaBr möglichst vollständig ab, verjagt die Hauptmenge des Alkohols im Chlorcalciumbad, macht alkalisch, äthert den Diisoamyläther des Resorcins aus, säuert die alkalische Flüssigkeit an, nimmt das Abgeschiedene mit Chloroform auf, schüttelt zur Entfernung des Resorcins mehrmals mit Wasser aus, bis das Waschwasser keine Eisenchloridfärbung mehr zeigt, trocknet über Chlorcalcium und destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines kleinen höher siedenden Rückstandes verflüchtigt sich der Monoisoamyl-resorcinäther unter 12 mm bei 162—175° und geht beim nochmaligen Fraktionieren im wesentlichen bei 165° als ziemlich dickes schwach gefärbtes Öl über (500 g).

0,0905 g Subst.: 0,2420 g CO_2, 0,0749 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$	Ber.	C 73,29	H 8,95
	Gef.	„ 72,92	„ 9,26.

Beim längeren Abkühlen erstarrt die Verbindung und schmilzt dann bei 31—32°; mit Benzoylchlorid und Alkali liefert sie ein noch tiefer (bei 27°) schmelzendes *Benzoylderivat.*

Ber. C 76,00 H 7,10 Gef. C 75,70 H 7,30.

Hexahydroresorcin-monoisoamyläther (III).

In reiner, frisch destillierter Form läßt sich der Äther im allgemeinen mit Nickel unter Druck leicht hydrieren: bei manchen Präparaten konnten wir die Wasserstoffaufnahme schon bei 130—135° bewerkstelligen, meist mußten wir jedoch bis gegen 160° heraufgehen. Der Resorcinäther wurde für die Hydrierung mit der gleichen Gewichtsmenge Dekalin verdünnt und die für 6 Atome berechnete Menge Wasserstoff hineingepreßt: eine weitergehende Hydrierung muß vermieden werden, da sie zur Bildung von Cyclohexanol und Amylalkohol führt. Auch bei der Zufuhr von 6 H treten die beiden Produkte neben unverändertem Ausgangsäther bereits auf, das Hauptprodukt stellt aber die in der Überschrift genannte Verbindung dar. Der Auto-

Digitized by Google

klaveninhalt wird sorgfältig mit Alkali durchgeschüttelt und im Vakuum fraktioniert, wobei bis 125° (13 mm) eine im wesentlichen aus Dekalin, Amylalkohol und Cyclohexanol bestehende Fraktion, dann bis 160° eine das Hexahydroprodukt enthaltende übergeht. Beim nochmaligen Destillieren geht der hydrierte Resorcinäther im wesentlichen bei 140° (16 mm) als farbloses Öl von schwachem Geruch über.

0,0963 g Subst.: 0,2495 g CO_2, 0,1039 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O_2$	Ber. C 70,91	H 11,91
	Gef. „ 70,70	„ 12,07.

Die Ausbeute beträgt 65—70 Proc. d. Th. Die Verbindung stellt zweifellos ein Gemisch der *cis-* und *trans-*Modifikation dar; wir haben eine für unsere weiteren Zwecke unwichtige Trennung in diese zwei Formen nicht durchgeführt, um so mehr, als die Derivate dieses monoalkylierten cyclischen Glykols sich durch sehr schlechte Krystallisationseigenschaften auszeichnen.[1])

3-Amyloxy-cyclohexanon (IV).

Durch Dehydrierung z. B. mit Cu läßt sich der Monoäther des Glykols nur sehr wenig glatt in das Ätherketon verwandeln. Um so glatter erfolgt aber die Oxydation mit Chromsäure, die man auch mit größeren Mengen ausführen kann. Man läßt z. B. zu 400 g des Glykolmonoäthers unter Rühren 1450 g Beckmannsche Mischung während einer Stunde zufliessen mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 60° steigt, läßt dann noch $^1/_2$ Stunde bei 60°, äthert aus, schüttelt das ausgeätherte Öl mit Bisulfit, saugt die feste Bisulfitverbindung scharf ab, trocknet und zerlegt in der üblichen Weise mit Natriumcarbonat. Das entstandene Öl siedet bis auf ein paar Tropfen Vorlauf bei 128 bis 130° (16 mm) und erweist sich als rein. Ausbeute bis 65 Proc. d. Th.

[1]) Das Hexahydroresorcin selber ist vor einigen Jahren aus Resorcin von Senderens und Aboutier [C. r. 173, 365 (1922)] erhalten, aber auch nicht in die einzelnen Raumisomeren zerlegt worden.

Digitized by Google

0,1400 g Subst.: 0,3663 g CO_2, 0,1374 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O_2$	Ber. C 71,68	H 10,94
	Gef. „ 71,41	„ 10,98.

$d_4^{18} = 0{,}9421$; $n_D^{18} = 1{,}4518$.

Mol.-Ref. Ber. 52,45 Gef. 52,68.

Das Amyloxy-cyclohexanon zeichnet sich durch angenehmen, aber nur schwachen Geruch aus. Mit Semicarbazid reagiert es sehr leicht unter Bildung eines festen *Semicarbazons*, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146° schmilzt (Ber. N 17,42, Gef. N 17,60). Das *Oxim* ist flüssig und stellt ein zähes unter 12 mm bei 162° siedendes farbloses Öl dar (Ber. N 7,03, Gef. N 7,12).

Bemerkenswert ist die leichte Angreifbarkeit des 3-Amyloxy-cyclohexanons durch Alkali: wir wurden auf sie aufmerksam, als wir ein Präparat nach monatelangem Aufbewahren in einer offenbar aus schlechtem Glasmaterial angefertigten Flasche untersuchten: beim Fraktionieren erhielten wir unterhalb von 100° im Vakuum einen bedeutenden ungleich scharf und nach Amylalkohol riechenden Vorlauf, den wir durch sorgfältiges Fraktionieren in Amylalkohol und ein bei 170—172° siedendes Keton C_6H_8O zerlegen konnten.

0,0958 g Subst.: 0,2632 g CO_2, 0,0755 g H_2O.

C_6H_8O	Ber. C 74,96	H 8,40
	Gef. „ 75,00	„ 8,78.

Im Gegensatz zu dem bekannten Cyclohexan-(1)-on-(3)[1]) von würzigem Geruch, zeichnet sich unsere Verbindung durch scharfen, fast stechenden Geruch aus, ferner liefert sie ein nicht bei 161°, sondern bei 198° schmelzendes Semicarbazon, so daß aus dem Ätherketon durch Amylalkoholaustritt offenbar die isomere Verbindung mit vom Carbonyl weiter entfernter Doppelbindung gebildet wird. Der beginnende Zerfall kann schon nach wenigen Minuten durch den Amylalkoholgeruch wahrgenommen werden, wenn man in Gegenwart von einigen Tropfen wäßrigen oder besser alkoholischen Alkalis erwärmt.[2])

---

[1]) Beilstein, IV. Aufl., 7, 50.

[2]) Eine reichliche Amylalkoholbildung tritt auch ein, wenn man das Amyloxy-cyclohexanon mit Phenylhydrazin zum Hydrazon umsetzt und dann in bekannter Weise mit verdünntem H_2SO_4 den Carbazolringschluß herbeiführt. Das dabei entstehende Dihydrocarbazol haben wir einstweilen nicht näher untersucht, ebensowenig, wie zahlreiche Kondensationsprodukte, die man mit oder ohne Amylalkoholaustritt aus dem Ätherketon wird gewinnen können. — Wir möchten in diesem Zusammenhang noch kurz darauf hinweisen, daß aus dem 2-Amyloxy-cyclohexanon der Amylalkoholaustritt viel weniger leicht als aus der isomeren 3-Verbindung zu erfolgen scheint. Man kann das 2-Keton nach Versuchen von Herrn Dr. Odo Engler leicht, aus-

Digitized by Google

3-Amyloxy-cyclohexyl-äthylalkohol (VIII).

Für die Angliederung des Essigesterrestes fanden wir es vorteilhafter mit Magnesium statt mit Zink zu arbeiten und Äther als Lösungsmittel für das Keton und den Bromessigester anzuwenden: nach Zusatz eines Körnchens Jod setzt eine ruhige Reaktion ein, die bei Anwendung der 10fachen Menge Äther, wenn die Quantität der Ausgangsmaterialien 20 g nicht überschreitet, ohne Komplikationen zu Ende verläuft. Mit Zink und Benzol als Lösungsmittel pflegt die Reaktion zu stürmisch einzusetzen und läßt sich schwerer mäßigen. — Verarbeitet man größere Mengen Keton (über 100 g), so ist es vorteilhafter, es aus einem Tropftrichter zum Metall und der ätherischen Bromessigesterlösung in kleinen Portionen zuzufügen. — Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein Öl, das unter 13 mm eine Fraktion bis 150° und eine von 150° bis gegen 190° liefert; die erstere enthält recht bedeutende Mengen von Ausgangsketon, die sich mit Hilfe von Bisulfit daraus gewinnen lassen. Die höher siedende stellt ein Gemisch von dem primären Produkt der Reaktion, dem Oxyester V dar, dem in kleiner Menge das Produkt des Wasseraustritts beigemengt ist. Den Oxyester gelingt es durch mehrmalige Destillation als farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit vom Siedep. 175° (12 ccm) zu erhalten.

0,1140 g Subst.: 0,2770 g CO_2, 0,1037 g H_2O.

$C_{15}H_{28}O_4$	Ber. C 66,13	H 10,36
	Gef. „ 66,30	„ 10,17.

Zur Wasserabspaltung wird die ganze höhere Fraktion, deren Menge etwa 50 Proc. d. Th. beträgt, mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumbisulfat 2 Stunden auf 150° erwärmt.

---

gehend vom Brenzcatechinmonoisoamyläther gewinnen. Sein Hexahydroprodukt siedet unter 12 mm bei 122° (Ber. C 70,91 H 11,91, Gef. C 71,20, H 11,95), das Keton bei 116° (Ber. C 71,68, H 10,94, Gef. C 71,68, H 10,82); es besitzt die Dichte (d_4^{21}) 0,9377, hat nur schwachen Geruch, liefert ein bei 166° schmelzendes *Semicarbazon* und, wie die 3-Amyloxyverbindung, ein flüssiges, unter 14 mm bei 155° siedendes *Oxim*, und wird auch bei mehrstündigem Erwärmen mit Alkali nicht in merklicher Weise unter Amylalkoholabspaltung verändert.

Digitized by Google

Das Produkt der Wasserabspaltung, in welchem die Doppelbindung nach Analogie zu einfacheren Verbindungen der Cyclohexanreihe im Ring liegen dürfte, stellt gleichfalls ein ziemlich dickes Öl von etwa 5° tiefer liegenden Siedepunkt dar. Die Ausbeute beträgt 60—70 Proc.; ein kleiner Teil findet sich als durch Verseifung gebildete ungesättigte Säure vor und kann durch Veresterung zurück gewonnen werden.

0,0980 g Subst.: 0,2552 CO_2, 0,0908 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_3$	Ber.	C 70,82	H 10,31
	Gef.	„ 71,00	„ 10,37.

$d_4^{23} = 0{,}9740$; $n_D^{23} = 1{,}4670$.

Mol.-Ref. Ber. 72,07 Gef. 72,37.

Für die Darstellung der in der Überschrift genannten Verbindung standen uns, ausgehend vom ungesättigten Ester, zwei Wege offen: Absättigung der Doppelbindung auf katalytischem Wege und Reduktion der Estergruppe mit Natrium–Alkohol, oder umgekehrt, erst Reduktion der Estergruppe, dann Hydrierung des ungesättigten Ätheralkohols. Der erste Weg erwies sich als nicht gangbar: dem ungesättigten Ester sind offenbar in kleiner Menge Katalysatorgifte beigemengt, die die Wirkung des Platins, Palladiums und Nickels schon nach kurzer Zeit lähmen. Der zweite Weg hat sich dagegen als gangbar erwiesen, wenn er auch nur mit großen Verlusten ans Ziel führt.

Läßt man den im trocknen Äthylalkohol gelösten ungesättigten Ester auf Natrium (10 Atome) fließen und verarbeitet wie gewöhnlich, so erhält man unter 11 mm von 75—140° einen bedeutenden, nach Amylalkohol riechenden Vorlauf, von 145—185° eine Hauptfraktion A (etwa 40 Proc. d. Th.) und als Rückstand eine dicke, glasig erstarrende Masse. In Alkali gelöst, findet sich mit etwa 10 Proc. Ausbeute die dem Ausgangsmaterial entsprechende ungesättigte Säure, die unter 11 mm um 190° als dickes, farbloses, nicht krystallisierendes Öl destilliert. A geht nach mehrmaligem Fraktionieren, wobei die Ausbeute auf 30 Proc. sinkt, bei 162° als sehr dickes Öl über, das sich stark ungesättigt erweist (VII).

Digitized by Google

0,1045 g Subst.: 0,2820 g CO_2, 0,1085 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_2$	Ber.	C 73,53	H 11,40
	Gef.	„ 73,60	„ 11,62.

$d_4^{24} = 0{,}951$; $n_D^{24} = 1{,}474$.

Mol.-Ref. Ber. 62,67 Gef. 62,70.

In Gegenwart von Pt oder Pd verschluckt es (am besten in Holzgeistlösung) leicht Wasserstoff, wobei dessen Angriff sich leider gleichzeitig auf zwei Stellen richtet: die Doppelbindung und die Seitenkettenhydroxylgruppe. Hydriert man so lange, bis die Doppelbindung nicht mehr nachweisbar ist — es bedarf dazu eines Überschusses von etwa 25 Proc. H_2[1]) — und verarbeitet das Reduktionsprodukt, so läßt es sich in einen unter 12 mm unterhalb von 150° und einen oberhalb von 150° siedenden Teil zerlegen. Der niedriger siedende besteht im wesentlichen aus einer bei 110—120° siedenden Fraktion von der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$, die kein Hydroxyl enthält und demnach nicht den Hexahydro-phenyläthylalkohol $C_6H_{11}.CH_2CH_2OH$, sondern nur den 3-Äthylcyclohexylamyläther $CH_3CH_2.C_6H_{10}OC_5H_{11}$ darstellen kann. Die Analyse bestätigt diesen Schluß.

0,1210 g Subst.: 0,3511 g CO_2, 0,1433 g H_2O.

$C_{13}H_{26}O$	Ber.	C 78,72	H 13,22
	Gef.	„ 79,01	„ 13,25.

Die höhere Fraktion siedet, einen kleinen Rückstand hinterlassend, von 150—180° (12 mm) und geht bei mehrmaligem Fraktionieren ziemlich scharf bei fast derselben Temperatur wie der ungesättigte Ätheralkohol (160°) über. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. d. Th.

0,1227 g Subst.: 0,3283 g CO_2, 0,1320 g H_2O.

$C_{13}H_{26}O_2$	Ber.	C 72,83	H 12,23
	Gef.	„ 73,00	„ 12,04.

$d_4^{21} = 0{,}941$; $n_D^{21} = 1{,}468$.

Mol.-Ref. Ber. 63,04 Gef. 63,20.

Die Verbindung (VIII) stellt auch ein dickes, nicht krystallisierendes, geruchloses Öl dar.

[1]) Auch durch Zusatz einer Spur Teerchinolin läßt sich der Angriff des Wasserstoffs auf die Hydroxylgruppe nicht eindämmen.

Digitized by Google

Behandelt man sie mit Bromwasserstoffsäure, so wird schon unter gelinden Bedingungen Amylbromid abgelöst. Mangel an Material — man muß in wochenlanger Arbeit 500 g Resorcin-monoamyläther verarbeiten, um zu 7 g des reinen gesättigten Ätheralkohols zu gelangen — hat uns einstweilen davon abgehalten, die näheren Bedingungen zu ermitteln, unter denen der Äther- *und* der Hydroxylrest unter Bildung des entsprechenden Dibromids dem Angriff von BrH unterliegen. Wir haben daher lediglich die in unserer eigentlichen Arbeitsrichtung liegende Substitution des Hydroxyls allein durch Brom genauer verfolgt und stellten fest, daß man zu einem fast einheitlichen gebromten Äther kommt, wenn man in eisgekühlter Chloroformlösung eine halbe Stunde mit der gegenüber der Berechnung 1,5fachen Menge PBr_5 stehen läßt, dann die Reaktionsmasse $^1/_2$ Stunde der Raumtemperatur überläßt und schließlich auf dem Wasserbad bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Man gießt in Eiswasser, trocknet die Chloroformschicht und fraktioniert, wobei der gebromte Äther IX, einen etwas zersetzten Rückstand hinterlassend, unter 16 mm bei 150—170°, bei nochmaligem Rektifizieren um 155° in einer Ausbeute von 50 Proc. übergeht.

$C_{13}H_{25}OBr$	Ber.	C 56,30	H 9,09	Br 28,83
	Gef.	„ 56,90	„ 9,22	„ 27,2 .

3-Amyloxy- und 3-Chlor-cyclohexyläthyl-methylamin (X u. XI).

Bei mehrstündigem Erwärmen mit überschüssigem benzolischem Methylamin (10 Mol) auf 100°, Ausziehen des farblosen Rohrinhalts mit verdünnter Säure und Alkalischmachen erhält man die in der Überschrift genannte Ätherbase als farbloses, basisch riechendes Öl vom Siedepunkt um 140° unter 14 mm.

0,1133 g Subst.: 0,3054 g CO_2, 0,1322 g H_2O.

$C_{14}H_{29}ON$	Ber.	C 73,94	H 12,86
	Gef.	„ 73,49	„ 13,06.

Mit konz. HCl bei dreistündigem Erwärmen auf 125° spaltet sie Amylchlorid ab; die bräunlich gefärbte salzsaure Lösung hinterläßt beim Eindampfen ein sehr hygroskopi-

Digitized by Google

sches Chlorhydrat, das bei der zur Verfügung stehenden Menge leider nicht restlos gereinigt werden konnte. Es lieferte mit Platinchlorwasserstoffsäure ein ölig ausfallendes, schnell beim Reiben zu einem dunkelgelben Pulver erstarrendes Platinsalz vom Schmelzp. 171—173° (Sintern von 160° ab) (Ber. für das Platinsalz der Chlorbase $C_9H_{18}NCl$ Pt 25,64, Cl 37,26. Gef. Pt 25,49, Cl 35,1). Der einzige Versuch, den wir mit dem Chlorhydrat der gechlorten Base in Analogie zu dem seinerzeit (a. a. O.) mit den zwei gechlorten Tetrahydro-nor-methylmorphimethinen ausgeführten Versuchen bewerkstelligen konnten, bestand darin, daß wir die Base mit 1 Mol NaOH in Freiheit setzten und die wäßrige Suspension erwärmten: eine Änderung, insbesondere eine meßbare Bildung von ionisiertem Chlor, ließ sich nicht wahrnehmen. Zu einer Feststellung der Umformungen, wie wir sie im folgenden bei dem niederen Homologen unter dem Einfluß von überschüssigem Alkali beschreiben, reichte die Menge leider nicht entfernt aus.

3-Amyloxy- und 3-Brom-cyclohexylamin (XIV u. XV).

Die Natrium–Alkoholreduktion des auf S. 290 beschriebenen Oxims XIII führt mit einer Ausbeute, die 60 bis 70 Proc. beträgt, zur Base XV, einem ziemlich dünnflüssigen, stark Kohlensäure anziehenden, charakteristisch basisch riechenden Öl vom Siedep. 120° unter 13 mm und der Dichte (d_4^{17}) 0,898.

0,1052 g Subst.: 0,2759 g CO_2, 0,1209 g H_2O.

$C_{11}H_{23}ON$	Ber.	C 71,29	H 12,51
	Gef.	„ 71,50	„ 12,86.

Das Chlorhydrat scheidet sich in ätherischer Lösung nicht ab; beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt es als dickes Öl, das beim Zerreiben mit Petroläther fest wird. Nach mehrmaligem Behandeln mit Äther-Petroläther zeigt es den Schmelzp. 134—136°, der genau so unscharf ist, wie der einiger im folgenden beschriebenen Derivate (Ber. Cl 16,00, Gef. Cl 16,33). Das *Platinsalz* stellt ein in Wasser schwer lösliches gelbes Pulver dar, das bei 220° dunkel wird und sich zwischen 240° und 243° zersetzt (Ber. Pt 25,01, Gef. Pt 24,81). Die mit Essigsäureanhydrid sich bildende *Acetylverbindung* ist ölig, erstarrt auch nach tagelangem Abkühlen nicht und siedet unzersetzt als dickes, wasserhelles Öl unter 12 mm bei 190—192°.

Digitized by Google

0,3097 g Subst.: 13,2 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{13}H_{25}O_2N$ Ber. N 6,16 Gef. N 6,12.

In festem Zustand läßt sich dagegen die *Benzoylverbindung* gewinnen, die aus Petroläther farblos vom Schmelzpunkt 61—64° herauskommt.

0,1338 g Subst.: 0,3647 g CO_2, 0,1134 g H_2O.

$C_{17}H_{27}O_2N$ Ber. C 74,68 H 9,41
Gef. „ 74,34 „ 9,48.

Der Amylätherrest kann sehr glatt durch Brom ersetzt werden, wenn man die Base mit der 5fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 50 Stunden in der Wasserbadkanone erwärmt (nach 5 Stunden beträgt der Umsatz erst wenig über 50 Proc., nach 29 Stunden etwa 80 Proc.). Man entfernt durch Ausäthern aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit das Isoamylbromid, dampft zur Entfernung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure 4—5 mal mit Wasser ein und erhält schließlich einen festen dunklen Rückstand, den man in Alkohol löst, mit etwas Tierkohle schüttelt und vorsichtig mit Äther versetzt. Die ersten Teile des bromwasserstoffsauren Salzes der gebromten Base XV kommen farblos und oberhalb 200° schmelzend heraus, die folgenden sind dunkler gefärbt und schmelzen tiefer. Durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol–Äther kann man bei allen den Schmelzpunkt auf 206—208° bringen, von wo ab er nicht mehr steigt. Die Ausbeute an dem reinen Salz beträgt bei Verarbeitung größerer Mengen Ätherbase etwas über 70 Proc. d. Th.

0,1085 g Subst.: 0,1580 g AgBr.

$C_6H_{13}NBr_2$ Ber. Br 61,72 Gef. Br 61,97.

In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich; macht man die Lösung unter Kühlung alkalisch, nimmt die freie Brombase in Äther auf und versetzt mit Pikrinsäure, so scheidet sich bald das feste *Pikrat* ab; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 175—177°.

3-Brom-cyclohexylamin und Alkali.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Salzes mit genau 1 Mol. Alkalihydroxyd erhält man eine Suspension der Brombase, die in der Kälte gut haltbar ist. Auch beim

Digitized by Google

Erwärmen tritt eine Änderung so langsam ein, daß z. B. nach $^1/_2$ Stunde fast die gesamte Menge unverändert zurückgewonnen werden kann. Beim längeren Erwärmen wird die Base bromärmer und durch Anwendung überschüssigen Alkalis (4—5 Mol. in 10-proc. Lösung) kann leicht vollständige Halogenfreiheit erzielt werden. Um die letzten Spuren Brom zu entfernen, haben wir unter häufigem Umschütteln bis zu 40 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, nach Zugabe von konz. Alkali ausgeäthert, getrocknet und den Äther vorsichtig an der Kolonne abdestilliert. Der stark basische dunkle Rückstand, dessen Menge der Theorie nahe kommt (z. B. 26 g statt 28 g aus 75 g Ausgangsbromhydrat) zerfällt beim Destillieren in zwei ungleiche Teile: unter 100 mm gehen rund $^3/_4$ bis etwas über 100° (Hauptmenge 80—85°) über (*A*) der Rest (*B*) (etwa $^1/_4$) siedet unter 14 mm in weiten Grenzen von 105° bis gegen 190° und hinterläßt noch einen kleinen festen dunklen, halogenfreien Rückstand.

Die Verarbeitung von *B* ist verhältnismäßig einfach: durch mehrmalige fraktionierte Destillation kann man aus ihm im wesentlichen 2 Teile herausarbeiten: 112—115° unter 14 mm (*B'*) und 140—145° (*B''*); *B'*, das an Menge etwa doppelt so groß wie *B''* ist, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{11}N$ und die doppelte Molekulargröße.

0,0976 g Subst.: 0,2650 g CO_2, 0,1043 g H_2O.

$(C_6H_{11}N)_2$	Ber.	C 74,23	H 11,34
	Gef.	„ 74,05	„ 11,78.

Für die Mol.-Gew.-Bestimmung benutzten wir die *Benzoylverbindung*, die fest ist und bei 188—189° schmilzt.

2,850 mg Subst.: 0,164 ccm N (23°, 754 mm).

$(C_6H_{10}NCO_6H_5)_2$	Ber.	N 6,97	Gef.	N 6,6
Mol.-Gew.	Ber.	402	Gef.	384.

Von den beiden N-Atomen ist das eine sekundär, das andere primär gebunden: das folgt aus dem Ergebnis der erschöpfenden Methylierung, die, in der üblichen Weise ausgeführt, zu einem schlecht krystallisierenden Jodmethylat führte; dieses wurde mit AgCl umgesetzt und lieferte ein schwer lösliches, gelbes, scharf bei 185—186° schmelzendes Platinsalz, dessen Analyse die Aufnahme von 5 Methylgruppen anzeigte.

Digitized by Google

0,0962 g Subst.: 0,0866 g CO_2, 0,0462 g H_2O

$C_{17}H_{34}N_2Cl_6Pt$	Ber.	C 30,22	H 5,19
	Gef.	„ 30,36	„ 5,36.

Die Base *B'*, die im übrigen ziemlich leicht beweglich ist, deutlich basisch riecht und schlecht krystallisierende Salze liefert, ist demnach als N-Cyclohexenyl-1,3-diamino-cyclohexan $C_6H_9.NH.C_6H_{10}NH_2$ aufzufassen und kommt durch Einwirkung von Bromcyclohexylamin auf primär gebildetes, weiter unten beschriebenes Tetrahydroanilin zustande. *B''* ist mit *B'* isomer und dürfte dem Siedepunkt nach drei Cyclohexenylreste im Molekül enthalten.

4,025 mg Subst.: 11,100 mg CO_2, 4,080 mg H_2O.

$(C_6H_{11}N)_3$	Ber.	C 74,23	H 11,34
	Gef.	„ 74,18	„ 11,27.

Die Verbindung, die etwas dickflüssiger als *B'* ist, liefert aber so wenig krystallisationsfreudige Derivate, daß uns eine direkte Bestimmung der Molekulargröße nicht möglich war. Der geringe noch höher siedende Teil von *B* von vermutlich analoger Bauart ist von uns nicht näher untersucht worden.

Was das Hauptprodukt *A* betrifft, so siedet es unter normalem Druck im wesentlichen bei 136—140°, ist wasserhell, dünnflüssig, in Wasser ziemlich leicht löslich, besitzt ausgesprochen piperidinartigen Geruch und die Dichte (d_4^{18}) 0,9214.

0,1026 g Subst.: 0,2780 g CO_2, 0,1050 g H_2O.

$C_9H_{11}N$	Ber.	C 74,23	H 11,34
	Gef.	„ 73,90	„ 11,45.

Es besteht, wie die erschöpfende Methylierung zeigte, zu ungefähr gleichen Teilen aus einer sekundären und einer primären Base. Wenn man nämlich in der üblichen Weise mit Jodmethyl und Alkali methyliert und das mit konz. Alkali ausgefällte quartäre Jodid mit Alkohol behandelt, so läßt es sich leicht in ein darin schwer lösliches Salz vom Schmelzpunkt 241—242° und ein leicht lösliches, mit Äther als feines Pulver ausfällbares Salz vom Schmelzp. 206—208°, deren Mengen einander annähernd gleich sind, trennen.

Digitized by Google

Das höher schmelzende Jodid kommt durch Aufnahme von 3 Methylgruppen zustande, leitet sich also von einer Base $C_6H_9NH_2$ (*A'*) ab.

0,2230 g Subst.: 0,3341 g CO_2, 0,1460 g H_2O.

$C_9H_{18}NJ$	Ber.	C 40,45	H 6,74
	Gef.	„ 40,86	„ 7,20.

Dem niedriger schmelzenden Salz, das zwei Methylgruppen aufgenommen hat, muß eine sekundäre Base $C_6H_{10}NH$ (*A''*) zugrunde liegen.

0,0931 g Subst.: 0,1304 g CO_2, 0,0554 g H_2O.

$C_8H_{16}NJ$	Ber.	C 37,74	H 6,32
	Gef.	„ 38,18	„ 6,62.

Zur Trennung der beiden Amine entschlossen wir uns nach einigen Vorversuchen die Behandlung mit Natriumnitrit in verdünnter saurer Lösung in der Kälte anzuwenden: die primäre Base wird dabei langsam unter N_2-Entwicklung zerstört, die sekundäre in nur sehr geringem Maße nitrosiert. Nach 2–3 tägigem Stehen in 5-proc. Lösung in Gegenwart von 2 n-HCl und 1 Mol. $NaNO_2$, wobei dauernd Stickstoffentwicklung stattfand, wurde einige Minuten auf 80° erwärmt, ausgeäthert (in den Äther ging etwas Öl von an Cyclohexanol erinnerndem Geruch) die saure Lösung mit Alkali übersättigt und die Base (nicht ganz 50 Proc. der Ausgangsmenge) in der üblichen Weise isoliert. Sie zeigte einen kaum veränderten Siedep. (138—140°), eine etwas höhere Dichte (0,9246) und war fast einheitlich: denn die erschöpfende Methylierung lieferte fast nur das Jodmethylat vom Schmelzp. 206—208° und nur als kleine Beimengung (5 Proc.) das höher schmelzende quartäre Produkt.

Das bicyclische *2,6-Methylenpiperidin* ist gegen Alkali beständig und wird auch von verdünnten Säuren bei Wasserbadtemperatur nicht merklich angegriffen. Das *Chlorhydrat* ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von wenig Äther langsam gut krystallisiert ab (Schmelzpunkt 258°); das *Pikrat* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158—162°, die in Alkali unlösliche *p-Toluolsulfoverbindung* bei 123°.

Digitized by Google

2,727 mg Subst.: 6,220 mg CO_2, 1,750 mg H_2O.

$C_{13}H_{17}O_2NS$	Ber.	C 62,15	H 6,77
	Gef.	„ 62,23	„ 7,14.

während die aus dem Gemisch mit Tetrahydroanilin entstehende, isomere *alkalilösliche* Toluolsulfoverbindung dieses letzteren den viel tieferen Schmelzpunkt um 75° zeigt.

2,875 mg Subst.; 6,520 mg CO_2, 1,805 mg H_2O.

$C_{13}H_{17}O_2NS$	Ber.	C 62,15	H 6,77
	Gef.	„ 61,87	„ 7,03.

In Holzgeistlösung nimmt das Methylenpiperidin in Gegenwart von Pd-Tierkohle ziemlich leicht 2 Atome H auf. Das nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Freimachen mit Alkali isolierte Hydrierungsprodukt zeigte bei einem Versuch den scharfen um fast 20° über dem α-Pipekolin liegenden Siedepunkt des Aminocyclohexans (134°) und konnte damit durch die bei 149° schmelzende Benzoylverbindung (Mischprobe) identifiziert werden. Bei einem zweiten Versuch, bei dem die H-Aufnahme (vermutlich wegen Vergiftung des Katalysators) etwas zu früh zum Stillstand kam, konnte, als die Base mit p-Toluolsulfochlorid behandelt worden war, in kleiner Menge das oben erwähnte alkaliunlösliche Derivat des Ausgangsimins vom Schmelzpunkt 123° und daneben als alkalilösliches der Menge nach vorherrschendes Produkt das p-Toluolsulfonylderivat des Hexahydroanilins vom Schmelzp. 88° ($C_{13}H_{19}O_2NS$ Ber. C 61,67 H 7,51. Gef. C 61,34 H 7,43, Mischprobe) isoliert werden. α-Pipekolin, das durch Sprengung einer C-C-Bindung des N-haltigen Vierrings hätte entstehen können, war weder bei dem einen noch bei dem anderen Versuch nachweisbar.

Digitized by Google

Über das Methyl-isopelletierin;

von *Jakob Meisenheimer* und *Emil Mahler*.

(VIII. Mitteilung zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffatoms.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 30. April 1928.)

Eine Reihe von Untersuchungen[1]) im hiesigen Institut haben zu der Schlußfolgerung geführt, daß das gesättigte dreiwertige Stickstoffatom, wenn es nicht in einem mehrfachen Ringsystem in besonderer Weise verkettet ist, nie oder jedenfalls nur in Ausnahmefällen das Auftreten von Stereoisomeren veranlassen kann.[2]) Dieser Satz ist neuerdings von L. Orthner[3]) durch den Nachweis bestätigt worden, daß auch die Isomerie der beiden *2,2,6-Trimethyl-4-amino-piperidin-dithiocarbaminsäuren* von C. Harries[4]) ohne Annahme eines asymmetrischen Stickstoffatoms ihre befriedigende Erklärung findet. Es existiert somit in der Literatur nur noch ein Verbindungspaar, dessen Isomerie auf die Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffatoms zurückgeführt wird, der Isomeriefall *Methylconhydrinon - Methylisopelletierin* von K. Hess.[5])

Die eben genannten Verbindungen haben nach Hess die gleiche Strukturformel, nämlich die eines *1-[α-N-Methylpiperidyl]-propan-1-ons*. Ihre Strukturidentität folgert Hess aus folgenden Tatsachen:

1. Oxydation und Reduktion führen in beiden Fällen zum selben Produkt, Oxydation zur *[N-Methylpiperidyl]-α-carbonsäure*, Reduktion zum *d,l-N-Methyl-coniin*.

2. Der Verlauf der Oxydation lehrt, daß die Carbonyl-

[1]) 7. Mitteilung: B. 58, 2320 (1925); 6. Mitteilung: B. 57, 1744 (1924).

[2]) B. 57, 1746 (1924). [3]) A. 456, 225 (1927).

[4]) A. 417, 107 (1918).

[5]) Bezüglich der ausgedehnten Literatur vgl. man K. Hess u. R. Grau, A. 441, 101 (1925).

Digitized by Google

gruppe in beiden Stoffen in der Seitenkette steht; gleichzeitig schließt das Auftreten von *Essigsäure* als zweites Oxydationsprodukt die 3-Stellung der Carbonylgruppe aus.[1])

3. Methylisopelletierin ist weder mit *1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-3-on* (*Methyl-pelletierin*), noch mit synthetisch dargestelltem *1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-on* identisch. Es bleibt somit nur die Formel des *1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-1-ons,* die andererseits für *N-Methyl-conhydrinon* durch Synthese einwandfrei sichergestellt ist.[2])

Im Gegensatz zu dieser Ansicht von Hess bin ich trotz des umfangreichen von Hess beigebrachten Beweismaterials stets der Überzeugung gewesen, daß *Methyl-conhydrinon* und *Methyl-isopelletierin* nicht *stereo-*, sondern *strukturisomer* sind, und zwar waren dafür folgende Erwägungen bestimmend, die sich aus den Hessschen Untersuchungen selbst ergeben:

1. Wenn der Unterschied auf einer Raumisomerie am Stickstoffatom beruhte, müßte die Isomerie durch Anlagerung von Methyljodid zum Verschwinden gebracht werden; die *Jodmethylate* sind indessen nicht identisch.

2. Die Verschiedenheit in der Reaktionsweise ist für Stereoisomere auffällig groß: Methyl-isopelletierin reagiert leicht mit *Ketonreagenzien*, wie Semicarbazid usw., Methylconhydrinon nicht oder sehr schwer; Isopelletierin wird von Natriumamalgam glatt zum Alkohol *reduziert*, Conhydrinon nicht; das *Urethan* des Conhydrinons reagiert mit akoholischem Kali unter *Ringverengerung*, das des Isopelletierins wird in normaler Weise verseift[3]); auch die *Dehydrierung* verläuft ganz verschieden.

---

[1]) Nicht aber auch die 2-Stellung, vgl. K. Hess, B. 52, 970 (1919); K. Hess u. R. Grau, A. 441, 102 (1925).

[2]) Die nach den Ergebnissen von Hess ebenfalls noch verbleibende Möglichkeit, daß das *Methyl-isopelletierin* mit *1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-on* stereoisomer sein könnte, wird von Hess nicht erörtert, vermutlich deshalb, weil er wegen der Bildung von Essigsäure bei der Oxydation die 2-Stellung der Carbonylgruppe für ausgeschlossen hält.

[3]) B. 52, 1625 (1919).

Digitized by Google

3. Es ist im höchsten Grade verwunderlich, ja geradezu unverständlich, daß, nachdem so zahlreiche Versuche zur Darstellung stereoisomerer Verbindungen des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs mißglückt sind und dieses Mißlingen, vorausgesetzt, daß ein derartiges Stickstoffatom überhaupt als Asymmetriezentrum auftreten kann, nur auf die große Racemisierungsgeschwindigkeit der Isomeren zurückgeführt werden kann, gerade bei dem einzigen existierenden Fall die Stabilität dieser Isomerie so groß sein soll, wie sie aus den Versuchen von Hess folgt, daß die gegenseitige Umwandlung z. B. nicht einmal bei Entmethylierung am „asymmetrischen" Stickstoffatom und erneuter Methylierung eintritt.

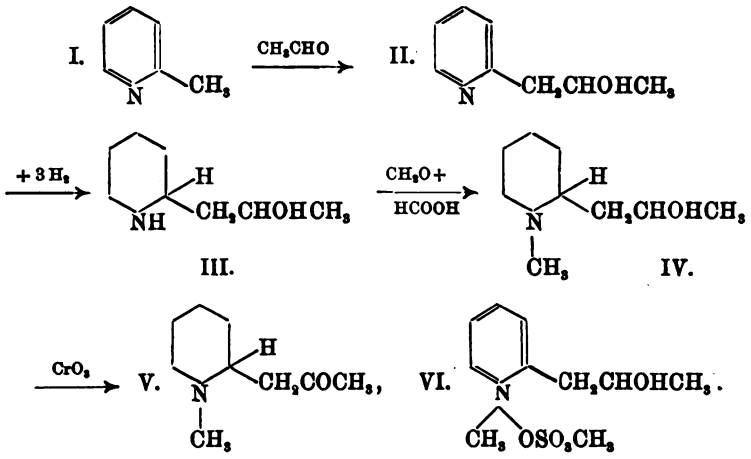
Zur Entscheidung zwischen der Auffassung von Hess und der unserigen war eine teilweise Wiederholung der Hessschen Versuche notwendig. Bei der genauen Durchsicht des experimentellen Materials erschien es uns besonders auffällig, daß die Isomerie verschwindet, wenn die Möglichkeit entfällt, sie durch eine verschiedene Stellung des Carbonylsauerstoffs zu erklären, d. h. wenn man entweder zum *d,l-Methyl-coniin* reduziert, oder zur *N-Methyl-pipecolinsäure* oxydiert. Das wäre sofort verständlich, wenn Strukturisomerie in dem Sinne vorläge, daß die eine Verbindung das *Propan-1-on*, die andere das *Propan-2-on* wäre. Nun ist, wie bereits erwähnt, für das Conhydrinon die 1-Stellung der Carbonylgruppe von Hess in einwandfreier Weise bewiesen; es bliebe also für das *Methyl-isopelletierin* die Formel des *Propan-2-ons*, die ihm schon A. Piccinini[1]) vermutungsweise zuteilte. Hess hält diese Möglichkeit für dadurch widerlegt, daß er eine Substanz von der angegebenen Formel synthetisch gewonnen und vom Methyl-isopelletierin verschieden gefunden hat. Aber eine kritische Überprüfung der Hessschen Versuchsangaben ließ uns vermuten, daß hier am ehesten die Achillesferse seiner Beweisführung zu suchen sei. An dieser Stelle setzten daher unsere eigenen Versuche ein; sie haben zu einer vollen Bestätigung unserer Erwartungen geführt. *Tatsächlich ist das Methyl-isopelletierin*

[1]) R. A. L. [5] S. II, 176; C. 1899, II, 879.

Digitized by Google

1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-on, also strukturisomer mit d,l-N-Methyl-conhydrinon; die von Hess als Propan-2-on beschriebene Substanz ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge. Das Conhydrinon ist das Propan-1-on, das Isopelletierin das Propan-2-on, das Pelletierin das Propan-3-on.

Hess hat die Synthese seines vermeintlichen *1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-ons* (V) auf folgende Weise durchgeführt: Erhitzen von *α-Picolin* (I) mit *Acetaldehyd* liefert *1-[α-Pyridyl]-propan-2-ol* (II). An dieses werden katalytisch sechs Wasserstoffatome addiert (III), das entstandene sekundäre Amin mit Formaldehyd und Ameisensäure am Stickstoff methyliert (IV) und schließlich mit Chromsäure zum *Keton* (V) oxydiert.



Wir gingen zunächst den gleichen Weg bis zu III; die folgende Reaktionsstufe, die Methylierung mit Formaldehyd und Ameisensäure, schien uns dagegen nicht genügende Gewähr für eindeutigen Verlauf zu bieten. Wir versuchten vielmehr III mit Methyljodid oder Dimethylsulfat zu methylieren; da aber Vorversuche uns zeigten, daß diese Art der Methylierung keineswegs glatt zu verlaufen scheint, so änderten wir unseren Plan: Wir ließen nun auf II Dimethylsulfat einwirken, wobei so gut wie quantitativ VI entsteht, und reduzierten dieses mit Platin und Wasserstoff

Digitized by Google

in vorzüglicher Ausbeute zu IV. Der so erhaltene hydrierte Aminoalkohol ist nun durchaus verschieden von der von Hess mit der gleichen Formel belegten, in obiger Reaktionsfolge erhaltenen Substanz. Oxydation mit Chromsäure liefert *das Aminoketon V und dieses Aminoketon ist ohne Zweifel mit Methyl-isopelletierin identisch.* Die Eigenschaften unseres synthetischen Aminoketons V sind in folgender Tabelle den von Piccinini und von Hess für das Methyl-isopelletierin angegebenen gegenübergestellt:

	Hess[1])	Piccinini	Unser synthet. Präparat
Pikrat	153—154°	—	156°
Chlorhydrat	155—156°	—	158°
Bromhydrat	151—152°	—	150—151°
Semicarbazon . . .	169°	169°	168—169°
Semicarb.-chlorhydrat	208—209°	208—209°	210°
Jodmethylat	156°	—	148°
Aurat	—	115—117°	108—110°

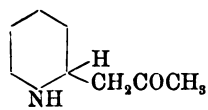
Die Übereinstimmung ist meist ausgezeichnet, ins Gewicht fallende Abweichungen finden sich nur beim *Jodmethylat* und beim *Aurat.* Um jeden wegen dieser Unstimmigkeit etwa auftauchenden Zweifel auszuschalten, haben wir schließlich unser Aminoketon mit *natürlichem Methyl-isopelletierin* verglichen. Wir fanden auch beim natürlichen Methyl-isopelletierin die Schmelzpunkte des Jodmethylats und des Aurats niedriger, als in der Literatur angegeben ist, und genau mit unseren Beobachtungen übereinstimmend. Die Mischproben bestätigten die Identität.

Auch das *1-[α-Piperidyl]-propan-2-ol* (III) läßt sich zum Keton (VII) oxydieren. K. Hess und A. Eichel[2]) haben mit Chromsäure in Eisessig bei 65—70° oxydiert; ihr Oxydationsprodukt siedete bei 108—111° unter 24 mm Druck und gab ein bei 113—114° schmelzendes Pikrat und ein Bromhydrat vom Schmelzpunkt 179°. Nach unseren Beob-

[1]) Vgl. besonders K. Hess u. R. Grau, A. **441**, 134 (1925).
[2]) B. **50**, 1404 (1917).

Digitized by Google

achtungen geht bei der angegebenen Temperatur die Oxydation außerordentlich langsam voran, weshalb wir im siedenden Wasserbad oxydierten. Das erhaltene Keton besaß ganz andere Eigenschaften, als Hess und Eichel angeben: das Pikrat schmolz bei 147—148° (statt 113—114°), das Bromhydrat bei 137° (statt 179°); Siedepunkt nach Reinigung über das Pikrat: $86^0{}_{10\ mm}$. Die abweichenden Ergebnisse von Hess und Eichel können wir uns nur so erklären, daß unter ihren Arbeitsbedingungen die Oxydation nur sehr unvollständig vor sich gegangen ist. — Nachdem V als Methyl-isopelletierin erwiesen ist, muß VII

VII. 

als *Isopelletierin* bezeichnet werden. Unsere Substanz ist aber *nicht identisch* mit dem Stoff, den Hess[1]) unter diesem Namen beschreibt und den er durch Entmethylieren des natürlichen Methyl-isopelletierins mit Azodicarbonester erhalten hat. Das zeigt die Nebeneinanderstellung der Eigenschaften: Schmelzpunkt des Pikrates nach Hess: 154°, nach unserem Befund 147—148°, Schmelzpunkt des Bromhydrats nach Hess: 149°, des Chlorhydrats 137—138°, nach unserer Beobachtung 137° bzw. 144—145°. Da unser Keton einen ganz scharfen Siedepunkt besaß und auch die aus reinstem Keton dargestellten Salze mit aller Sorgfalt bis zur völligen Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert sind, so halten wir es für ganz ausgeschlossen, daß der Unterschied zwischen den Schmelzpunktsangaben von Hess und Eichel und den unsrigen auf die Unreinheit unserer Präparate zurückzuführen ist. Wir rechnen vielmehr mit folgender Möglichkeit: Vergleicht man die Hessschen Schmelzpunkte der Derivate seines Isopelletierins mit denen des Methyl-isopelletierins, so muß auffallen, daß die ersteren sowohl beim Pikrat (154 statt 156°) wie beim Bromhydrat (149 statt 152°) mit letzteren fast identisch sind; nur das

[1]) B. 52, 1000 (1919).

Digitized by Google

Chlorhydrat weist eine starke Abweichung auf. Nun sind nach unseren Erfahrungen die Salze der sekundären Base viel leichter löslich als die der tertiären; die Möglichkeit ist daher nicht von der Hand zu weisen, daß die Entmethylierung mit Azodicarbonester nicht völlig geglückt ist und daß im Verlauf der Verarbeitung die schwerer löslichen Methyl-isopelletierin-derivate herauskrystallisiert worden sind. Unsere Vermutung wird sehr wesentlich dadurch gestützt, daß das *Isopelletierin- und das N-Methyl-isopelletierin-pikrat von Hess bei der Mischprobe keine Depression gaben.*[1])

Es ist uns nicht gelungen, unser Isopelletierin (VII) glatt in Methyl-isopelletierin umzuwandeln. Die Methylierung führt immer zu einem Gemisch von sekundärem, tertiärem und quartärem Salz, und zwar scheint das tertiäre in verhältnismäßig geringer Menge zu entstehen. Nach Abtrennung der quartären Verbindung mit Kalilauge wurde versucht, die Pikrate der sekundären und tertiären Base durch fraktionierte Krystallisation zu trennen; es resultierte indessen nur ein konstant bei etwa 130—135° schmelzendes Gemisch. Ein Gemenge von gleichen Eigenschaften und gleichem Schmelzpunkt konnte auch durch Zusammenmischen von einem Teil Methyl-isopelletierin-pikrat und 2 Teilen Isopelletierin-pikrat bereitet werden; auch die Mischprobe bewies die Identität. Damit ist von neuem festgestellt, daß zwischen unserem Isopelletierin und Methyl-isopelletierin die durch die Formeln VII und V wiedergegebene Beziehung tatsächlich besteht.

Durch Reduktion des natürlichen Methyl-isopelletierins hat Hess die zugehörigen Alkohole erhalten; das Stereoisomerengemisch (es sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden) stimmt in seinen Eigenschaften mit unserem Produkt IV im großen und ganzen überein; Näheres im Versuchsteil.

Zum Schluß haben wir noch den Grund zu ermitteln versucht, weshalb K. Hess, Cl. Uibrig und A. Eichel[2])

[1]) B. 52, 1010 (1919). [2]) B. 50, 349 (1917).

Digitized by Google

bei der oben skizzierten Reaktionsfolge III → IV → V nicht ebenfalls zum N-Methyl-isopelletierin gelangt sind. Durch Erhitzen von 1-[α-Piperidyl]-propan-2-ol mit Formaldehyd und Ameisensäure erhielten wir in guter Ausbeute eine unscharf bei 92—103° unter 10,5 mm Druck siedende Base. Das Pikrat dieser Base schmolz aber nicht bei 178°, sondern sehr viel tiefer und sehr unscharf. Die Oxydation lieferte ganz glatt *N-Methyl-isopelletierin*, das durch sein bei 156° schmelzendes Pikrat charakterisiert wurde. Ein Pikrat vom Schmelzp. 136—137°, wie es Hess und seine Mitarbeiter gefunden hatten, trat nicht auf. Wir können uns auch in diesem Falle nur vorstellen, daß unvollständige Methylierung und unvollständige Oxydation den Irrtum veranlaßt haben.

Beschreibung der Versuche.

1-[α-Pyridyl]-propan-2-ol (II).

Das Verfahren von A. Ladenburg[1]) liefert nur geringe Ausbeuten (3—5 Proc.). Unser Bemühen, sie zu steigern, war nur von geringem Erfolg gekrönt. Wir machten folgende Beobachtungen: Auf eine besondere Reinheit des α-Picolins kommt es nicht an. Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Verlängerung der Reaktionsdauer beeinträchtigt die Bildung des Propanols. Bei Verwendung von Par- oder Metaldehyd tritt keine Umsetzung ein. Dampft man die salzsauren Lösungen nach beendeter Kondensation im Vakuum ein, so unterbleibt die lästige Harzbildung. Es empfiehlt sich, die das Propanol enthaltenden Chloroformauszüge einzuengen, ohne sie vorher zu trocknen, das Wasser geht mit dem Chloroform über. Der Rückstand liefert bei anschließender Destillation im Vakuum das Propanol in 5 bis 6-proc. Ausbeute. Siedep. 123—125° unter 20 mm Druck. Eine beträchtliche Menge unveränderten α-Picolins läßt sich zurückgewinnen.

1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-ol (IV).

Zu 5,2 g 1-[α-Pyridyl]-propan-2-ol werden 6 ccm frisch destilliertes Dimethylsulfat so langsam zugegeben, das die Temperatur 50° nicht wesentlich übersteigt. Das erhaltene neutral reagierende gelbe Öl wird nach dem Abkühlen zur Entfernung überschüssigen Dimethylsulfats im Extraktions-

[1]) A. 301, 144 (1898).

Digitized by Google

apparat 4—5 Stunden lang ausgeäthert. Das Öl wird dabei zähflüssig und trübt sich gewöhnlich infolge beginnender Krystallisation. Man gießt den Äther ab und entfernt die letzten Reste auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck. Der Rückstand (VI) wird mit 20 ccm Eisessig in den Hydrierungsapparat hineingespült und nach Zusatz von 1 g Platinmohr bei 40—50° hydriert. Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme etwa 1 Liter pro Stunde.

Als Katalysator verwendeten wir das nach R. Adams und R. L. Shriner[1]) dargestellte Platinoxyd-Platinschwarz. Da bei der Salpeterschmelze die Porzellantiegel stark leiden, wurden an ihrer Statt Eisentiegel benutzt; die Wirksamkeit des Katalysators war bei diesem Verfahren eher noch gesteigert.

Die Hydrierung erfolgte in einem hoch angesetzten Fraktionierkolben, der durch einen Gummistopfen mit Thermometer verschlossen und mit dem Destillierrohr in einer Messingröhre drehbar aufgehängt war. Um den untersten Teil des Halses war ein Kupferdraht gewickelt, der in einer Öse endete. In die Öse konnte ein starker Kupferdraht hineingesteckt werden, der am anderen Ende in gleicher Weise an dem äußeren Zapfen des Schwungrads eines Heißluftmotors befestigt war. Diese einfache Vorrichtung erlaubt ein sehr zuverlässiges Schütteln von beliebiger Geschwindigkeit. Durch einen nicht zu dicht unter den bewegten Kolben gestellten Bunsenbrenner läßt sich die Temperatur bequem regulieren.

Wenn die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand gekommen ist (es wird stets etwa die berechnete Menge verbraucht), wird das Platinschwarz abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand, ein farbloses Öl, so lange unter zeitweiser Kühlung mit 50-proc. Kalilauge versetzt, als noch Erwärmung eintritt. Dann wird 6—7mal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit Ätzkali getrocknet. Das Propanol siedet bei 110—120° unter 22 mm Druck. Ausbeute 5 g. Der unscharfe Siedepunkt beweist, daß die beiden möglichen racemischen Stereoisomeren (zwei asymmetrische Kohlenstoffatome) nebeneinander entstanden sind.

Die Substanz müßte identisch sein mit dem von K. Hess[2]) durch Reduktion des natürlichen Methylisopelle-

[1]) Am. Soc. 45, 2171 (1923). [2]) B. 53, 134 (1920).

Digitized by Google

tierins mit Natriumamalgan gewonnenen *Dihydro-N-methyl-isopelletierin.* Hess erhielt zwei Fraktionen (α-Verbindung vom Siedep. 101—106°$_{15\,mm}$; β-Verbindung vom Siedep. 115 bis 120°$_{15\,mm}$), die er durch eine Reihe von Derivaten charakterisierte. Wir haben auf einen eingehenden Vergleich, der die Trennung der Stereoisomeren zur Grundlage haben müßte, verzichtet und uns mit der Darstellung des Pikrats aus dem ungetrennten Gemisch begnügt. Es schied sich aus ätherischer Lösung als gelbes Öl ab, das beim Verreiben mit Alkohol zum Teil krystallinisch erstarrte und dann unscharf zwischen 110 und 115° schmolz. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 119—121°. Die α-Verbindung von Hess gab ein öliges, die β-Verbindung ein bei 123 bis 124° schmelzendes Pikrat.

1-[*α-N-Methyl-piperidyl*]-*propan-2-on* (V),
N-Methylisopelletierin.

In eine Lösung von 2,5 g des N-Methyl-propanols IV in 50 ccm reinem Eisessig werden 2,5 g (d. i. mehr als das Doppelte der berechneten Menge) Chromsäureanhydrid, in 2 ccm Wasser gelöst, eingegossen und mit 5 ccm Eisessig nachgespült.[1]) Man erhitzt allmählich zum Sieden, die Flüssigkeit färbt sich in wenigen Minuten gelbgrün und ist nach $^3/_4$stündigem Kochen rein grün. Oxydiert man nach Hess bei 65—70°, so fordert die Reaktion 4 bis 5 Stunden zu ihrer Vollendung. 1 Stunde nach Beginn wird die Oxydation abgebrochen, die Essigsäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Kalilauge 1:1 übersättigt, wobei manchmal ein grüner Schlamm von Chromoxyden ausfällt, und ausgeäthert. Die Ätherlösung ist gelblich. Man fällt mit einer Lösung von 3—3,5 g Pikrinsäure in 250 ccm Äther und krystallisiert das Pikrat aus absolutem Alkohol um. Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisieren; 3,8 g (60 Proc. d. Th.) vom Schmelzp. 153°.

[1]) Vgl. K. Hess, A. Eichel u. Cl. Uibrig, B. 50, 361 (1917).

Digitized by Google

Nimmt man nur die berechnete Menge Oxydationsmittel, so sinken die Ausbeuten an richtig schmelzendem Pikrat auf die Hälfte und die Mutterlaugen enthalten viel unverändertes Propanol. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus der 50—60fachen Menge absoluten Alkohols schmolz das Pikrat zwischen 153 und 154° zu einer undurchsichtig dunkelroten Flüssigkeit zusammen, die langsam Gas entwickelte; durch erneutes Umkrystallisieren war ein weiteres Steigen des Schmelzpunktes nicht zu erreichen.

12 g des so gereinigten Pikrates werden mit Salzsäure zerlegt, die Pikrinsäure mit Nitrobenzol ausgeschüttelt, letzteres mit Äther weggewaschen, die salzsaure Lösung schließlich mit Kalilauge 1:1 zerlegt und das Aminoketon in Äther aufgenommen. Zum Trocknen dient Kaliumcarbonat. Man erhält 4,1 g scharf bei 95° unter 12 mm (Ölbad 130°) siedendes Öl. Hess gibt als Siedepunkt des Methyl-isopelletierins 101—102° bei 11—12 mm Druck an, Piccinini[1]) 114—117° bei 26 mm.

0,1430 g Subst.: 0,3669 g CO_2, 0,1446 g H_2O.

$C_9H_{17}ON$ (155,2)	Ber.	C 69,61	H 11,05
	Gef.	„ 69,97	„ 11,31.

Die Base ist vollkommen farblos und beständig. — Das *Chlorhydrat* bildet farblose Nadeln; es schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton bei 158° langsam unter Bräunung. — Das *Semicarbazonchlorhydrat* scheidet sich aus methylalkoholischer Lösung in ganz feinen Kryställchen vom Schmelzp. 210° ab, das freie Semicarbazon schmilzt, aus Wasser umgelöst, bei 168—169°. — Das *Bromhydrat* krystallisiert aus Aceton in prächtigen langen Nadeln vom Schmelzp. 150—151° (Bräunung). — Das Pikrat schmilzt, aus destillierter Base dargestellt, etwas höher als vorher, bei 155—156°. Schwefelgelbe Nadeln. — Das *Aurat* fällt leicht ölig, erstarrt aber rasch. Es ist in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton leicht löslich, krystallisiert gut aus Salzsäure oder Propylalkohol. Gelbe Nadeln, die von

[1]) R. A. L. [5] 8, II, 176 (1899); C. 1899, II, 879.

Digitized by Google

105° ab sintern und bei 108—110° zum weitaus größten Teil schmelzen; die Schmelze wird aber erst gegen 115° völlig klar. — Das *Jodmethylat* entsteht sehr rasch beim Zusammengeben der Base mit Methyljodid. Das Rohprodukt schmilzt bei 146—147°, durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 148° und bleibt dort konstant.[1])

Vergleich mit natürlichem Methyl-isopelletierin.

10 g Pelletierin medizinale[2]) wurden im Vakuum destilliert; die erste Fraktion (6 g, Siedep.$_{12}$ 90—96°), im wesentlichen ein Gemenge von Pelletierin und Methyl-isopelletierin, wurde in folgender Weise auf Methyl-isopelletierin verarbeitet: Das Pelletierin wurde durch Behandlung mit Chlorameisensäure[3]) und Natronlauge in das Urethan umgewandelt, das Gemisch von entstandenem Urethan und unverändertem Methyl-isopelletierin in Äther aufgenommen, dann aber der geringen Menge wegen nicht durch Vakuumdestillation getrennt, sondern direkt in der ätherischen Lösung fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt. Die ersten ausfallenden Pikratfraktionen (2,5 g) zeigten den Schmelzpunkt des nahezu reinen Methyl-isopelletierin-pikrats (145—150°), die letzte nicht sehr beträchtliche Fällung schmolz sehr viel höher (vermutlich *Pseudo-pelletierin-pikrat*); das Urethan des Pelletierins liefert offenbar kein Pikrat und blieb somit in Lösung.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus der 50fachen Menge kochenden Alkohols stieg der Schmelzpunkt des Pikrats auf 153—154°; eine Mischprobe mit unserem synthetischen Methyl-isopelletierin-pikrat zeigte den gleichen

---

[1]) Durch wiederholtes Umlösen aus Propylalkohol gelang es allerdings, den Schmelzpunkt noch einige Grade (auf 153°) in die Höhe zu bringen, doch hatten wir den Eindruck, daß dieses Verfahren keine Reinigung bedeutete, sondern daß das Steigen des Schmelzpunktes auf Beimengung von Zersetzungsprodukten zurückzuführen war.

[2]) Für Überlassung des Materials sind wir der Firma E. Merck in Darmstadt zu Dank verpflichtet.

[3]) K. Hess u. A. Eichel, B. 50, 1393 (1917).

Digitized by Google

Schmelzpunkt. — Aus dem reinen Pikrat wurde in üblicher Weise die freie Base dargestellt und daraus *Aurat* und *Jodmethylat* bereitet. Beide Substanzen hatten dasselbe Aussehen, die gleiche Löslichkeit und genau den gleichen Schmelzpunkt, auch in der Mischprobe, wie die aus dem synthetischen Methyl-isopelletierin gewonnenen Derivate.

1-[α-Piperidyl]-propan-2-ol (III).

12 g 1-[α-Pyridyl]-propan-2-ol (II) werden mit 1,5 g Platinschwarz und 15 ccm Eisessig bei 50—60° hydriert. Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme etwa 800 ccm je Stunde. Isolierung der hydrierten Base wie bei der Methylverbindung beschrieben. Die Ätherlösung muß scharf mit Ätzkali getrocknet werden. Siedepunkt der Base 115 bis 120° bei 16 mm Druck (Ölbad 150—170°). Das farblose Destillat erstarrt rasch, Schmelzp. 69—70°, wie von Hess angegeben; es entsteht zunächst eine trübe Schmelze, die bei etwa 80° klar wird. Sehr hygroskopisch, wodurch sich der von A. Ladenburg beobachtete niedrige Schmelzpunkt (45—47°) erklärt. Ausbeute 85—90 % d. Th. In Äther ist die Base ziemlich schwer löslich (etwa 1:100). Da die Base ein Stereoisomerengemisch[1]) vorstellt, liefert sie kein einheitlich schmelzendes Pikrat; die von uns beobachteten unscharfen Schmelzpunkte lagen zwischen 115 und 135°. Die Methylierung verläuft unglatt, da sich die Bildung erheblicher Mengen quartären Salzes nicht vermeiden läßt.

1-[α-Piperidyl]-propan-2-on (VII), *Isopelletierin.*

5,7 g Propanol (III) werden in 40 ccm Eisessig gelöst und im kochenden Wasserbade erhitzt. Dazu fügt man in drei Portionen eine Lösung von 3 g Chromsäure (10 Proc. Überschuß) in 3 ccm Wasser; die beiden ersten werden in je $^1/_4$ Stunde verbraucht, mit der letzten erwärmt man

[1]) Vgl. K. Hess u. R. Grau, A. 441, 130 (1925).

Digitized by Google

$^1/_2$ Stunde. Die Flüssigkeit wird aber zuletzt nicht mehr rein grasgrün, sondern bleibt gelbstichig. Bei 60—70°[1]) sieht man nach 2 Stunden noch kaum eine Farbänderung. Weitere Verarbeitung und Umwandlung ins Pikrat wie beim N-Methyl-isopelletierin. Ausbeute 9,5 g Pikrat (nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 147—148°. K. Hess und A. Eichel erhielten bei der gleichen Reaktion ein Pikrat vom Schmelzp. 113—114°; wir haben ein derartig niedrig schmelzendes Pikrat nie beobachtet. Unser Pikrat ist in absolutem Alkohol etwa $2^1/_2$ mal leichter löslich als N-Methyl-isopelletierin-pikrat; es schmilzt wie jenes zu einer roten Flüssigkeit zusammen, ohne aber dabei Gas zu entwickeln. Es bildet braunstichig gelbe, glitzernde Nadeln, die beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung rasch an der Oberfläche anschießen und wie Schneeflocken zu Boden sinken.

Zur Darstellung des *Propanons* selbst wurden 25 g reinsten, bis zur völligen Schmelzpunktskonstanz umkrystallisierten Pikrats verwendet (Schmelzp. 147—148°, bei 146° Sintern). Es wurden 8,5 g eines farblosen Öls vom völlig konstanten Siedep. 86° bei 10 mm Druck (Ölbad 110 bis 115°) erhalten; beim Aufbewahren färbt es sich langsam braun.

0,1386 g Subst.: 0,3446 g CO_2, 0,1310 g H_2O.

$C_8H_{15}ON$ (141,1)	Ber.	C 68,02	H 10,72
	Gef.	„ 67,81	„ 10,58.

Das aus der destillierten Base erneut dargestellte Pikrat hatte den unveränderten Schmelzp. 147—148°. Das *Chlorhydrat* krystallisiert sehr gut aus Aceton, Schmelzpunkt 144—145°; das *Bromhydrat* schmilzt bei 137° (aus Aceton).

Der Versuch, mit Methyljodid unter vorsichtigem Zusatz von Kali das Isopelletierin direkt in das Jodmethylat des Methyl-isopelletierins überzuführen, mißlang, wie wir uns überzeugten deshalb, weil das genannte Jodmethylat

[1]) K. Hess u. A. Eichel, B. 50, 1404 (1917).

Digitized by Google

durch Kali rasch verändert wird. Über den Nachweis von Methyl-isopelletierin im Methylierungsgemisch vgl. man den theoretischen Teil.

Methylierung des 1-[α-Piperidyl]-propan-2-ols (III) *mit Formaldehyd und Ameisensäure. (Zweite Synthese des Methyl-isopelletierins.)*

6 g des Propanols III wurden genau nach der Vorschrift von Hess[1]) behandelt. Die Ätherlösung des Reaktionsproduktes wurde mit festem Ätzkali getrocknet. Erhalten: 5,5 g eines farblosen Öles, Siedep. 92—103° bei 10,5 mm Druck (Ölbad 120—130°). Das Öl war identisch mit dem oben auf anderem Wege erhaltenen *1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-ol* (IV), denn es lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure mit 60 Proc. Ausbeute *N-Methyl-isopelletierin*, isoliert in Form des Pikrats vom Schmelzpunkt von 155 bis 156°. Die Mischprobe bewies die Identität. Ein Pikrat vom Schmelzp. 136—137°, wie Hess und seine Mitarbeiter es bei der gleichen Operation gefunden haben, trat nie auf; schon das Rohprodukt schmolz stets über 145°. Als Zersetzungspunkt des Semicarbazonchlorhydrats ihrer auf diese Weise gewonnenen Substanz geben Hess und seine Mitarbeiter 183° an, während wir, wie bereits erwähnt, 210° fanden.

Unser durch Methylierung mit Formaldehyd gewonnenes 1-[α-N-Methyl-piperidyl]-propan-2-ol dürfte wohl nicht ganz so rein gewesen sein, als das auf dem früher beschriebenen Wege erhaltene, sondern noch etwas unmethyliertes Propanol enthalten haben; also wäre es ein Gemisch von vier Stoffen (je zwei Paaren von Stereoisomeren). Das Pikrat fiel aus absolut-alkoholischer Lösung als zähes gelbes Öl, das beim Reiben krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 115—120° (von 105° ab Sintern) und stieg durch viermaliges, sehr verlustreiches Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol auf 143—144°, ohne schon ganz

[1]) K. Hess, A. Eichel u. Cl. Uibrig, B. 50, 349 (1917).

Digitized by Google

konstant zu sein. Hess bekam aus dem nach der gleichen Methode dargestellten Präparat ein Pikrat vom Schmelzpunkt 178°; eine so hoch schmelzende Substanz haben wir nie beobachtet.

Berichtigungen.

Bd. 454, S. 177, Z. 6 v. o. statt Eisessig lies: Benzin.
„ 454, „ 177, „ 7 „ „ „ Große gelbe lies: Orange; statt 183° lies: 108°.
„ 454, „ 177, „ 22 „ „ lies: aus Benzol um, Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 178°.

(Geschlossen am 24. Mai.)

Digitized by Google